



Universidad Nacional de La Plata

Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Química

*Modificación y caracterización
de nanopartículas de sílice.
Reactividad con estados
excitados.*

Valeria B. Arce

2010

Arce, Valeria Beatriz

Modificación y caracterización de nanopartículas de sílice : reactividad con estados excitados . - 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata, 2011.
E-Book.

ISBN 978-950-34-0811-7

1. Nanopartículas. 2. Tesis de Doctorado. I. Título
CDD 540.711

Fecha de catalogación: 25/11/2011



Universidad Nacional de La Plata

Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Química

*Modificación y caracterización
de nanopartículas de sílice.
Reactividad con estados
excitados.*

Valeria B. Arce

2010

El presente trabajo de tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Exactas ha sido desarrollado en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, bajo la dirección del Dr. Daniel O. Mártire y la Dra. Patricia E. Allegretti.

Agradecimientos

A mis directores, Daniel y Patricia, por confiar en mi, brindarme su conocimiento científico, su apoyo y su amistad, haciendo que sea posible el desarrollo de esta tesis.

A Juanma, Mauro y Alejo por el amor incondicional. Por el esfuerzo que hicieron para acompañarme, sobre todo en la última etapa.

A mis padres y mi hermano por su amor y por incentivarme en todos mis emprendimientos.

A Fernanda por cuidar a los chicos.

A mis compañeros del grupo LEAR: Mónica, Janina, Laura, Paula, Verónica, María Laura, Gabriela, Marcela, Andrea, Manuel, Lucho y Chrissi por su apoyo y cariño.

A la gente del primer piso del INIFTA: Sebastián, Chino, Paula B., Larisa, Eugenia, Ulises, Cristian, Daniela, Laura, Gabriela, Mariana V., Paula D., Mariana S., Andrés, Carolina, Ezequiel, Alberto, Adela, Carlos y Mario, por los momentos compartidos.

A Mecha, Danila, Hebe, Juan, Sergio, Dacio y Jorge por su apoyo.

A mis compañeros del LADECOR por la colaboración.

A Agustín Ponzinibbio por la ayuda brindada.

A Mariana, Yeny, Lorena, Nadia, Mirari por la compañía, el apoyo y la amistad.

A Juliana por la ayuda en los experimentos y por seguir con nosotros.

A la Dra. Sonia Ulic por su ayuda en la medición los espectros de FTIR, por la disposición.

A la Dra. Sonia Bertolotti por recibirme en la UNRC brindándome su atención y su conocimiento científico.

Al Dr. Francisco Lovey y la Dra. Adriana Condó por la colaboración con las determinaciones de TEM.

Al Dr. Claudio Airoidi y a Fernando por la colaboración con los RMN y las simulaciones.

Al Ing. Daniel Turne por su colaboración en las determinaciones termogravimétricas.

A mis compañeros de Química Analítica y Fisicoquímica por el apoyo, por los cambios de turno, etc.

Al personal técnico del INIFTA, que facilitó el desarrollo de esta tesis.

A las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP y las del INIFTA, por haber accedido a la realización de mis actividades científicas en sus instalaciones.

A la UNLP, la ANPCyT, por la financiación recibida durante la realización de este trabajo.

Indice

Capítulo 1: Introducción y objetivos

1.1. Sílice coloidal como sistema modelo para el estudio de reacciones en interfaces sólido/líquido.....	2
1.2. Estados electrónicamente excitados	4
1.3. Objetivos del Trabajo de Tesis	7
1.4. Organización del Trabajo de Tesis	7
Referencias.....	9

Capítulo 2: Métodos y equipos utilizados

2.1. Reactivos y preparación de las soluciones.....	12
2.2. Espectros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR).....	13
2.3. Espectroscopía UV-visible	14
2.4. Termogravimetría (TGA).....	14
2.5. Área superficial específica (SSA).....	14
2.6. Determinación de carbono orgánico total (TOC).....	15
2.7. Resonancia magnética nuclear de ^{13}C y ^{29}Si (RMN).....	15
2.8. Microscopía de transmisión electrónica (TEM).....	15
2.9. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	16
2.10. Experimentos resueltos en el tiempo: Fosforescencia y láser flash fotólisis de BP.....	16
2.11. Emisión a baja temperatura.....	17
2.12. Espectroscopía de fluorescencia.....	17
2.13. Determinación de la constante de velocidad de desactivación de oxígeno singlete.....	18
2.14. Cálculo de toxicidad por inhibición de la luminiscencia de bacterias <i>Vibrio fischeri</i>	18

2.15. Métodos de cálculo: Análisis de regresión bilineal.	
Simulaciones cinéticas	19
Referencias.....	20

Capítulo 3: Síntesis y caracterización

3.1. Síntesis.....	22
3.2. Caracterización:	
Espectroscopía infrarroja (FTIR).....	25
Espectroscopía UV-visible.....	28
Termogravimetría (TGA).....	32
Área superficial específica (SSA).....	34
Carbono orgánico total (TOC).....	36
Resonancia magnética nuclear (RMN).....	38
Microscopía de transmisión electrónica (TEM).....	44
Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	46
Conclusión.....	46
Referencias.....	47

Capítulo 4: Estudios de la interacción de los estados triplete de la benzofenona con nanopartículas modificadas mediante experimentos resueltos en el tiempo

4.1. Fosforescencia resuelta en el tiempo.....	50
Estudios del decaimiento de los estados triplete de la benzofenona en presencia de nanopartículas.....	51
Espectros de fosforescencia de la benzofenona a 77 K.....	60
Cálculo de la constante difusional para las reacciones de BP* con nanopartículas.....	62

4.2. Láser flash fotólisis.....	64
Formación de radical difenilquetilo a partir de los estados triplete de la benzofenona.....	65
Formación del radical difenilquetilo a partir de los estados triplete de la benzofenona en presencia de NP1.....	67
Formación de radicales bencilo sobre la superficie de NP2.....	71
Formación de radicales benzoxi mediante la fotólisis de NP3.....	76
Formación de radicales bencilo sobre la superficie de NP3.....	80
Formación de radicales orgánicos sobre la superficie de NP4.....	85
Conclusiones.....	92
Referencias.....	93

Capítulo 5: Reacción de las nanopartículas con estados excitados de la safranina-T y oxígeno singlete molecular

5.1. Reacción del estado singlete de la safranina- T con nanopartículas.....	98
5.2. Reacción de estados triplete de safranina-T con nanopartículas modificadas.....	106
Reacción de abstracción de H del CH ₃ CN por los estados triplete de la safranina- T.....	108
Reacciones de los estados triplete de la safranina- T con NP2 y NP3...	111
Reacciones de los estados tripletes de la safranina- T con NP4.....	119
Cálculo de la constante difusional entre los estados excitados de la safranina- T y las nanopartículas.....	124
5.3. Desactivación del oxígeno singlete molecular por alcoholes y nanopartículas derivatizadas.....	125
Conclusiones.....	132
Referencias.....	133

Capítulo 6: Estudios de toxicidad de nanopartículas

Estudios de toxicidad de las nanopartículas sobre <i>Vibrio fischeri</i>	136
Conclusión.....	140
Referencias.....	141

Capítulo 7: Conclusiones

Conclusiones.....	144
-------------------	-----

Apéndice	146
Referencias.....	152

Abreviaturas y siglas

BP: Benzofenona

BP*: Estados triplete de la benzofenona

BP(NP): Benzofenona adsorbida a la nanopartícula

DPK: Radical difenilquetilo

FTIR: Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

FTR: Fosforescencia resuelta en el tiempo

LFP: Láser flash fotólisis

NP: Nanopartícula

NP1: Nanopartícula derivatizada con butanol

NP2: Nanopartícula derivatizada con alcohol bencílico

NP3: Nanopartícula derivatizada con alcohol 4-metoxibencílico

NP4: Nanopartícula derivatizada con alcohol 4-N,N-dimetilbencílico

RMN: Resonancia magnética nuclear

SH⁺: Safranina- T

³*SH⁺: Estado triplete de la safranina- T

¹*SH⁺: Estado singlete excitado de la safranina- T

SPC: Single-photon counting

SSA: Area superficial específica

TEM: Microscopía electrónica de transmisión

TGA: Análisis termogravimétrico

TOC: Carbono orgánico total

TRPD: Fosforescencia de O₂(¹Δ_g) resuelta en el tiempo

XPS: Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

% GO: porcentaje de grupos orgánicos

Capítulo 1

Introducción y objetivos

1.1. Sílice coloidal como sistema modelo para el estudio de reacciones en interfaces sólido/líquido

La sílice es uno de los materiales más comunes en nuestro planeta. Las propiedades superficiales de las interfaces líquido/sólido y el papel de la superficie de la sílice en la cinética química interfacial son relevantes para comprender los procesos involucrados en catálisis¹, química ambiental², química del suelo³ y cromatografía^{4,5}.

Las superficies de sílice amorfa pueden describirse por el modelo de Zhuralev⁶, que considera que el factor que determina las propiedades superficiales son los grupos silanoles y puentes siloxanos. Las reacciones químicas que involucran estos grupos conducen a modificaciones de las superficies que pueden usarse para: (i) obtener información sobre la estructura de la superficie, como nanorrugosidad, fractalidad química, y distribución de grupos silanoles⁶ y (ii) para lograr una superficie con propiedades enteramente diferentes⁷.

Se ha demostrado que la sílice inmersa en medio acuoso orienta los átomos de silicio superficiales en una configuración tetraédrica con cada átomo de Si ligado en promedio a aproximadamente un grupo OH ⁶. Para cualquier tipo de sílice completamente hidroxilada, independientemente de su origen, se ha encontrado un número de 4,6-4,9 grupos OH por nm² ⁶. Los silanoles simples, (>Si-O-)₃Si-OH, y geminales, (>Si-O-)₂Si-(OH)₂, actúan como centros de adsorción de moléculas capaces de formar puentes de H o de sufrir interacciones del tipo donor-aceptor. La disociación de los silanoles superficiales resultan en una superficie cargada negativamente por la presencia de grupos Si-O⁻ ⁸.

A partir de varios estudios realizados en suspensiones de acuosas de sílice o en sílice macroscópica se conoce que hay dos grupos de silanoles en la superficie de la sílice^{9,10,11,12,13,14}: uno que comprende aproximadamente el 15% de los silanoles

totales que presentan un pKa en el intervalo 4,5-6,5, asociado a los silanoles geminales, y otro que abarca el 85% de los silanoles que tienen un pKa de 8,5-9,0, asociado a los silanoles simples.^{15,16,17,18}

La transición de micro a nanopartículas puede conducir a grandes cambios en las propiedades físicas de los materiales. Uno de los factores fundamentales que afecta las propiedades físicas es el aumento en la relación del área superficial al volumen. La relación entre el área superficial y el volumen, que aumenta gradualmente conforme la partícula se hace más pequeña, conduce a que los átomos superficiales dominen el comportamiento de la partícula por sobre los átomos del interior. Esto afecta tanto las propiedades de la partícula aislada como su interacción con otras especies. El área superficial elevada es un factor crítico en el buen comportamiento de los catalizadores y electrodos.

La sílice coloidal por tener un área específica superficial elevada, ser ópticamente transparente y fácilmente funcionalizable¹⁹ es un sistema ideal para investigar reacciones interfaciales que involucran especies generadas fotoquímicamente.

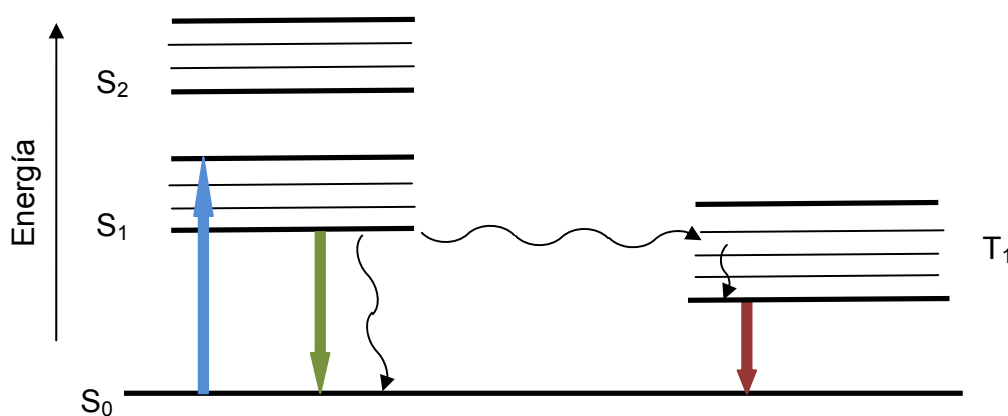
La funcionalización de nanopartículas sílice resulta en materiales híbridos orgánico-inorgánicos compuestos con muy diversas aplicaciones en electrónica, óptica, ingeniería, sensores químicos, biociencias.^{19,20}

La aproximación experimental empleada en este trabajo de tesis para estudiar reacciones de estados excitados con grupos orgánicos localizados sobre interfaces líquido/ sólido involucra nanopartículas coloidales de sílice funcionalizadas con grupos orgánicos dispersas a concentraciones moderadas, las que proveen una alta concentración de sitios de reacción superficiales. Debido a que las nanopartículas sin modificar son transparentes en el IR cercano, visible y UV cercano, y no interfieren con campos magnéticos, las moléculas adsorbidas física o químicamente sobre las partículas mantienen sus propiedades ópticas y magnéticas originales²¹.

1.2. Estados electrónicamente excitados

Una molécula puede ser excitada por la absorción de un fotón y regresar al estado fundamental en un lapso de tiempo muy corto, con emisión de fluorescencia o fosforescencia, dependiendo de la naturaleza de los estados excitados. Una molécula presenta un estado energético de carácter singlete cuando sus dos electrones más externos se encuentran apareados, en el estado energético triplete los dos electrones más externos se encuentran desapareados o paralelos. Los estados fundamentales de las moléculas orgánicas son estados singlete (S_0).

Los procesos que ocurren cuando una molécula orgánica absorbe un fotón se representan con los diagramas de Jablonski. En el diagrama de la figura se han omitido procesos en los que intervienen otras moléculas. Las reacciones de abstracción de H y transferencia de carga a partir de estados excitados se considerarán en los Capítulos 4 y 5 y la transferencia de energía desde el estado excitado hacia la molécula de oxígeno se en el Capítulo 5 de este trabajo de tesis.



Diagramas de Jablonski

La absorción de un fotón produce la excitación de la molécula por ejemplo a un nivel vibracional excitado del estado electrónico S_1 , tal como se muestra en el diagrama de Jablonski. Una vez absorbido el fotón, la molécula tiende a relajarse rápidamente a un estado vibracional menor dentro de su estado excitado (S_1). Este fenómeno normalmente tiene lugar en picosegundos (10^{-12} s), por lo que los consiguientes caminos de relajación van a provenir del menor estado vibracional de S_1 .

Existen dos modos de desexcitación del estado S_1 :

(i) Fluorescencia: proceso radiativo, que implica la emisión de radiación electromagnética desde el estado electrónicamente excitado hacia otro de igual multiplicidad; en este caso desde S_1 hacia el estado electrónico fundamental S_0 .

(ii) Procesos no radiativos, en los que la población del estado inicialmente excitado se transfiere a otro estado sin que le acompañe ninguna emisión. La desactivación no radiativa puede ser por relajación vibracional o por transferencia de energía debido a colisiones con las moléculas del solvente, por conversión interna (IC) que es la transición entre dos niveles vibracionales isoenergéticos de diferentes estados electrónicos de la misma multiplicidad o por procesos de entrecruzamiento de sistemas (ISC), la transición entre dos niveles vibracionales isoenergéticos de estados electrónicos de diferente multiplicidad. En el diagrama se muestra la conversión interna desde S_1 hacia el estado fundamental y el entrecruzamiento de sistemas hacia el triplete T_1 .

El estado triplete T_1 de mayor tiempo de vida que los estados singlete excitados puede decaer al estado fundamental por fosforescencia (proceso radiativo en el que la multiplicidad de espín del estado que emite es diferente a la del estado inferior) o por procesos bimoleculares (no mostrados en el diagrama).

Con el fin de estudiar distintos tipos de reacciones de los grupos presentes en la superficie de la nanopartículas, para realizar los ensayos fotoquímicos se eligieron dos colorantes con características redox diferentes. La benzofenona y la safranina- T tienen potenciales de reducción en el estado fundamental de -2,12 V y -0,35 V vs. el electrodo normal de hidrógeno (ENH), respectivamente. Las moléculas en estados excitados se oxidan y reducen más fácilmente que en el estado fundamental. Los valores de los potenciales de reducción de los estados triplete de la benzofenona y la safranina- T estimados a partir de sus energías de triplete son de 0,88 V y 1,48 V vs. ENH. Es esperable que esta diferencia conduzca a reacciones de distintas características cuando los grupos orgánicos de las nanopartículas reaccionen con estados triplete de benzofenona o a la safranina- T.

1.3. Objetivos del Trabajo de Tesis

Los objetivos de este trabajo de tesis son:

- Modificar nanopartículas de sílice mediante esterificación de sus grupos silanoles con alcoholes alifáticos y aromáticos.
- Caracterizar las nanopartículas modificadas.
- Estudiar la reactividad de estados triplete de benzofenona con grupos orgánicos en interfaces líquido/nanopartícula.
- Estudiar la reactividad de estados excitados singlete y triplete de safranina-T y oxígeno singlete molecular con grupos orgánicos en interfaces líquido/nanopartícula.
- Determinar la toxicidad de los nuevos materiales obtenidos.

1.4. Organización del Trabajo de Tesis

Este trabajo de tesis doctoral está organizado en capítulos, tal como se indica a continuación:

Capítulo 1: Se presenta una breve introducción general en la que se justifica el empleo de las dispersiones coloidales de sílice modificadas como sistemas modelo para el estudio de reacciones fotoquímicamente inducidas en interfaces sólido/líquido. En cada capítulo se presenta una introducción específica relacionada con la temática del mismo.

Capítulo 2: Se describen los métodos y equipos empleados en el desarrollo de este trabajo.

Capítulo 3: Se presentan y discuten los resultados de la funcionalización de las nanopartículas de sílice y caracterización de estos nuevos materiales mediante diversas técnicas.

Capítulo 4: Se muestran y discuten mediante un modelo cinético los resultados de la interacción entre los estados triplete de benzofenona y las nanopartículas modificadas en suspensiones coloidales.

Capítulo 5: Se muestran y discuten los resultados de la interacción entre las nanopartículas modificadas y los estados excitados singlete y triplete de safranina-T y oxígeno singlete molecular.

Capítulo 6: Se presentan y discuten los resultados de la toxicidad de las nanopartículas de sílice modificadas a la bacteria marina *Vibrio fischeri*.

Capítulo 7: Se resumen las conclusiones obtenidas en este trabajo.

Apéndice: Se describen resultados que complementan el trabajo experimental.

Referencias

- ¹ Conner, W. C.; Pajonk, G. M.; Teichner, S. J. *AdV. Catal.* **1986**, 34, 1.
- ² Brandt, C.; van Eldik, R. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 119.
- ³ Jury, W. A.; Gardner, W. R.; Gardner, W. H. *Soil Physics*, 5th ed.; Wiley: New York, **1991**.
- ⁴ Tripp, C. P.; Hair, M. L. *Langmuir* **1993**, 9, 3523.
- ⁵ Tripp, C. P.; Hair, M. L. *Langmuir* **1991**, 7, 923.
- ⁶ Zhuralev, L. T. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2000**, 173, 1.
- ⁷ Vidal, A.; Papirer, E. Chemical reactivity. In *The surface properties of silica*; Legrand, A. P., Ed.; John Wiley & Sons Ltd.: New York, **1998**.
- ⁸ Iler, R. K. *The chemistry of silica*; Wiley: New York, **1979**; p 623.
- ⁹ Maciel, G. E.; Sindorf, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7606.
- ¹⁰ Morrow, B. A.; Gay, I. D. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 5569.
- ¹¹ Tuel, A.; Hommel, H.; Legrand, A. P.; Sz. Kovats, E. *Langmuir* **1990**, 6, 770.
- ¹² van Roosmalen, A. J.; Mol, J. C. *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 2748.
- ¹³ (a) Allen, L. H.; Matijevic, E. J. *Colloid Interface Sci.* **1969**, 31, 287. (b) Allen, L. H.; Matijevic, E. J. *Colloid Interface Sci.* **1970**, 33, 420. (c) Allen, L. H.; Matijevic, E.; Meites, L. J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, 33, 1293.
- ¹⁴ Ong, S.; Zhao, X.; Eissenthal, K. B. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 327.
- ¹⁵ Vance, F. W.; Lemon, B. I.; Ekoff, J. A.; Hupp, J. T. *J. Phys. Chem.B* **1998**, 11, 1845.
- ¹⁶ Kropp, P. J.; Daus, K. A.; Tubergen, M. W.; Kepler, K. D.; Wilson, V. P.; Craig, S. L.; Baillargeon, M. M.; Breton, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3071.
- ¹⁷ Caregnato, P.; Bertolotti, S. G.; Gonzalez M. C.; Mártire, D.O. *Photochemistry & Photobiology* **2005**, 81, 1526.

¹⁸ Caregnato, P.; Mora, V. C.; Carrillo Le Roux, G.; Mártire, D.O.; Gonzalez, M. C. *J. Phys. Chem.B* **2003**, 107, 6131.

¹⁹ Shield, S. R.; Harris, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8527.

²⁰ Zeng, H.C. *The Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. pp.2539-2550, New York: Marcel Dekker. 2004.

²¹ Jin,Y.; Li, A.; Hazelton, S. G.; Liang, S.; John, C. L.; Selid, P. D.; Pierce, D. T.; Xiaojun Zhao, J. *Coordination Chem. Rev.* **2009**, 253, 2998.

Capítulo 2

Métodos y equipos utilizados

2.1. Reactivos y preparación de las soluciones

Se utilizó sílice pirógena o “fumed” (Sigma-Aldrich, 99,8 %, área superficial $390 \pm 40 \text{ m}^2/\text{g}$ y diámetro de partícula 7 nm). Las partículas pirógenas se obtienen en fase vapor por hidrólisis de tetracloruro de silicio en llama de hidrógeno-oxígeno¹, se secaron en estufa a 120 °C durante 15 horas, se activaron en la mufla a 250 °C por 3 horas y se almacenaron en un desecador.

Las suspensiones de sílice coloidal se prepararon a partir de una suspensión concentrada (4 gL^{-1}) a pH 6,4. La misma fue agitada durante un día y a partir de ésta se realizaron las diluciones necesarias. Se trabajó con soluciones recientemente preparadas en cada experimento.

Se utilizó un sonicador ULTRASONIC cleaner modelo 19H.

El agua destilada utilizada se filtró mediante un sistema Millipore.

El buffer de pH = 6,4 se preparó a partir de la mezcla de fosfatos K_2HPO_4 y KH_2PO_4 .

Las medidas de pH se tomaron con un pH-metro Consort C832.

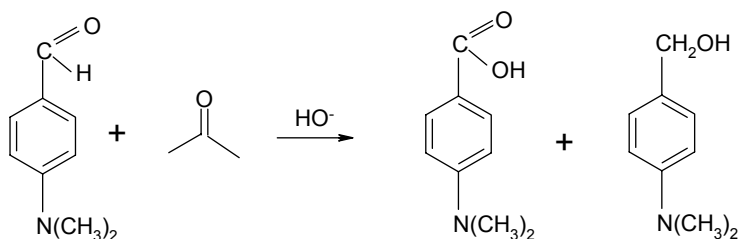
Para la determinación de las masas se utilizó una balanza electrónica marca A&D modelo ER-182A de precisión $\pm 0,1 \text{ mg}$.

El solvente o-xileno (Baker, grado analítico) fue secado mediante tamiz molecular y luego destilado. Se utilizaron acetato de etilo (Cicarelli, p.a.), CaH_2 (Fluka), CaCl_2 (Sigma-Aldrich), benzofenona 99% (Aldrich), acetonitrilo (Baker, grado analítico), butanol (Baker), alcohol bencílico (Aldrich), alcohol 4-metoxibencílico (Aldrich), Rosa de Bengala [3,4,5,7-tetracloro-2',4',5',7'-tetraiodo fluoresceína disodio] (Sigma Aldrich), safranina-T [3,7-diamino-2,8-dimetil-5-fenil-fenaziniumcloro] (Aldrich), KOH, K_2HPO_4 y KH_2PO_4 (Merck). Los solventes fueron purificados siguiendo técnicas generales².

Para eliminar el oxígeno disuelto en las muestras se burbujeó con argón de alta pureza durante 15 minutos.

Síntesis de alcohol 4-N,N-dimetilbencílico

El alcohol 4-N,N-dimetilbencílico fue sintetizado en el laboratorio mediante la reacción de Cannizzaro³.



La reacción se realizó en un balón de tres bocas con agitación magnética, colocando en cada una de ellas un termómetro, un refrigerante con una bocha de cloruro de calcio a la salida y una ampolla de compensación.

Se colocaron 15,3 g de 4-dimetilaminobenzaldehído (0,1 moles), 3,9 g de formaldehído al 37% (0,5 moles) y 30 mL de metanol. Se agregó desde la ampolla de compensación KOH gota a gota. La temperatura se mantuvo entre 65 y 67°C durante el agregado de KOH. Luego de mantenerlo 40 minutos a la citada temperatura se calentó a reflujo (45 minutos). Posteriormente se dejó enfriar y se agregaron 100 mL de agua. El precipitado blanco obtenido se extrajo con éter etílico (3 x 15mL), se lavó con agua (2 x 10mL) y se secó con Na₂SO₄. El éter etílico se evaporó utilizando un evaporador rotativo.

El sólido se purificó por recristalización (p.f. recristalizado: 68-69,5°C) (p.f. literatura⁴: 69°C). Rendimiento: 68%.

2.2. Espectros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) se obtuvieron con un equipo Bruker EQUINOX 25. Se registraron los espectros entre 4000 y 400 cm⁻¹ con resolución de 1 cm⁻¹. Para la preparación de la pastilla de cada una de las nanopartículas o los alcoholes, se prensó con una fuerza de 3 ton una mezcla de KBr

y la muestra sólida previamente molidas. Para mejorar la relación señal: ruido, se promediaron 64 espectros individuales para cada muestra.

2.3. Espectroscopía UV-visible

Las medidas de absorbancia se realizaron con un espectrofotómetro de doble haz Cary 3 UV-Visible con ancho de banda entre 0,2 y 4,0 nm de acuerdo con el ancho de rendija seleccionado, o un espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlett-Packard 6453E. Para las determinaciones se usaron celdas de cuarzo de 1,0 cm de camino óptico.

2.4. Termogravimetría (TGA)

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo con un equipo Shimadzu TGA-50 con una rampa de temperatura de 5°C/min y una corriente de nitrógeno de 50 ml/min. El instrumento fue calibrado con $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2.5. Área superficial específica (SSA)

Las isothermas de adsorción de nitrógeno se obtuvieron con un equipo de adsorción de gas Micromeritics ASAP 2020 V1.04 E. El área superficial específica fue calculada utilizando la ecuación Brunauer–Emmett–Teller (BET)⁵, para cinco puntos a presión reducida en el rango de 0,04 a 0,12 y asumiendo que el área superficial ocupada por una molécula de nitrógeno es 0,1620 nm².

2.6. Determinación de carbono orgánico total (TOC)

Se determinó el carbono total con un equipo Shimadzu TOC-5000A. Para la calibración se utilizaron cuatro soluciones de biftalato de potasio de concentración conocida, preparadas por pesada. Para obtener el contenido de carbono orgánico total, se disolvieron 10,0 mg de nanopartículas en 1mL de HF 48,5 % p/p, se neutralizó con NaOH y se llevó a un volumen final de 10,00 mL con agua descarbonatada.

2.7. Resonancia magnética nuclear de ^{13}C y ^{29}Si (RMN)

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron a temperatura ambiente con un espectrómetro Bruker Avance II 400, para los ensayos se colocó un gramo de muestra sólida en un rotor de óxido de zirconio de 7 mm. Las determinaciones se realizaron a 75,47 y 59,61 MHz para carbono y silicio, con la técnica de ángulo mágico (MAS) a 4 kHz. Para aumentar la relación señal ruido se empleó la técnica cross-polarization (CP).

2.8. Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

Se utilizaron dos equipos, un microscopio JEOL 100 CX II, para la muestra de nanopartículas derivatizadas con butanol (NP1) y sílice sin derivatizar. Para las muestras de nanopartículas derivatizadas con alcohol bencílico (NP2), alcohol 4-metoxibencílico (NP3) y alcohol 4-N,N-dimetilbencílico (NP4) se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión Philips CM 200 Ultratwin, voltaje de aceleración máximo 200 kV, resolución punto a punto 0,19 nm. Filamento de LaB6. Equipado con sistema EDS para análisis de la composición química.

2.9. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Los espectros de XPS se obtuvieron bajo ultra alto vacío con un espectrómetro XR50 Specs GmbH con una fuente de excitación de Mg K(α) y un analizador de energía de media esfera PHOIBOS 100. La calibración se hizo con Au4f 7/2 y Cu2p 3/2 con energías de enlace de 84,00 y 933,67 eV, respectivamente.

2.10. Experimentos resueltos en el tiempo

Fosforescencia resuelta en el tiempo y láser flash fotólisis de BP

Se utilizó un láser Nd: YAG Litron (2 ns FWHM y 1-6 mJ por pulso a 266 nm) o un láser de nitrógeno Laseroptics (7ns FWHM y 2 mJ por pulso a 337 nm). Los experimentos se realizaron en una celda de cuarzo en geometría de 90°. La absorbancia de las suspensiones estuvo entre 0,6 y 1,0 a 266 nm de manera que menos del 2 % de la luz incidente sea absorbida por las nanopartículas. El sistema de detección comprende un monocromador PTI acoplado a un fototubo Hamamatsu R666 PM. Las señales se adquirieron como el promedio de 64 pulsos con un osciloscopio digital Hewlett Packard 54504 o 500 MHz Agilent Infiniium y se transfirieron a una computadora para su posterior análisis.

Para los experimentos de láser flash fotólisis se utilizó como luz de análisis una lámpara de arco de Xe de 150 W. Se hace pasar por la celda y se enfoca luego en el monocromador PTI 1695 que tiene acoplado a un fotomultiplicador 1P28 PTM.

Para minimizar la agregación de las partículas⁶ se utilizó como solvente una mezcla de acetonitrilo: buffer fosfato (pH=6,4). Las muestras fueron agitadas cada 2 minutos durante el proceso de irradiación.

Para comprobar nuestro sistema láser para medir el quenching del estado triplete de la benzofenona en suspensiones se realizaron experiencias con nanopartículas de oro de tamaño similar al de las nanopartículas de sílice (ver Apéndice).

Láser flash fotólisis de safranina- T

Los estudios de láser flash fotólisis se realizaron utilizando un láser de Nd:YAG (Spectron SL 400) fuente de excitación, utilizando el armónico a 532 nm, con un ancho de pulso de ~ 18 ns. La detección comprende un monocromador PTI acoplado a un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R666 unido a un osciloscopio digital (HP54504). El haz del láser fue desenfocado a fin de cubrir en su totalidad el paso óptico del haz analizador (10 mm) proveniente de una lámpara de xenón de 150 W.

2.11. Emisión a baja temperatura

El espectro de fosforescencia a 77 K se realizó con un espectrofluorímetro PTI Model QM-1. Se utilizó una suspensión de NP1 $0,9 \text{ gL}^{-1}$ en presencia de benzofenona (3,5 mM, $A^{337} \approx 0,05$) en una mezcla de acetonitrilo: buffer fosfato 1:1.

2.12. Espectroscopía de fluorescencia

Los espectros de fluorescencia se realizaron a temperatura ambiente con soluciones saturadas en aire a $(25 \pm 1)^\circ \text{C}$ con un espectrofluorómetro Spex Fluoromax. Las medidas de tiempos de vida de fluorescencia se realizaron con un equipo de single-photon counting (Edinburgh Instruments OB 900). Los experimentos en estado estacionario se realizaron con una longitud de onda de excitación de 527 nm y los experimentos de single-photon counting (SPC) se llevaron a cabo con una longitud de onda de excitación (λ^{exc} (LED)) de 450 nm, en soluciones saturadas en aire. Para las experiencias de SPC la longitud de onda de emisión (λ^{em}) fue 570 nm. Tanto para las suspensiones de nanopartículas como para soluciones en ausencia de las mismas las trazas se ajustaron con decaimientos monoexponenciales, obteniendo óptimos valores de Chi cuadrado, residuos y desviación standard.

2.13. Determinación de la constante de velocidad de desactivación de oxígeno singlete

Para determinar la constante de desactivación global de oxígeno singlete (k_t) se registra la fosforescencia resuelta en el tiempo emitida por esta especie a 1270 nm. Como fuente se utilizó el segundo armónico de un láser Nd: YAG (Litron) con emisión a 532 nm atenuada (2 ns de ancho de pulso y 5 mJ por pulso). La radiación emitida es detectada perpendicularmente a la dirección del láser, usando un detector de Germanio (Judson 116 85p, de 5 mm de diámetro) provisto de un sistema interno de filtros apropiados. La señal eléctrica proveniente del detector es digitalizada por el osciloscopio (500 MHz Agilent Infiniium) y almacenada. Las señales se analizan luego en una computadora.

2.14. Cálculo de toxicidad por inhibición de la luminiscencia de bacterias *Vibrio fischeri*

Este método está basado en la norma ISO 11348-3, 1998. El fundamento de este método es determinar la inhibición de la luminiscencia producida por cultivos de *Vibrio fischeri* mediante un ensayo de lotes, mezclando en una cubeta volúmenes iguales de la muestra a analizar, o de sucesivas diluciones, con una suspensión de bacterias luminiscentes⁷. La medida de la intensidad de la luminiscencia se realiza en el Luminómetro BioFix[®]. El equipo utilizado para la medida de la intensidad de la bioluminiscencia emitida por *Vibrio fischeri* es un fotomultiplicador, BioFix[®] Lumi-10 Macherey-Nagel GMBH & Co. KG con un detector de fotones de alta sensibilidad (ultra fase single photon counter) que trabaja a una longitud de onda entre 380 - 630 nm. Las cubetas de medida utilizadas han sido de 50 x 12 mm. Se mide la intensidad de luminiscencia de cada muestra después de transcurridos 15 de contacto con la muestra analizada.

2.15. Métodos de cálculo

Análisis de regresión bilineal

Para cada una de las condiciones experimentales, fueron tomados varios perfiles de absorbancia a diferentes longitudes de onda. Por lo tanto la absorbancia es una función de la longitud de onda y del tiempo. Teniendo en cuenta la linealidad que tiene la absorbancia con la concentración y el coeficiente de absorción, este análisis se aplica a la matriz de absorbancia experimental para obtener información de mínimo número de especies y sus respectivos perfiles de concentración y perfiles de absorción⁸. La absorbancia se escribe en forma matricial $[a] = [\epsilon] [c]$, donde $[a]$, $[\epsilon]$ y $[c]$ representan las matrices de la absorbancia, coeficiente de absorción y concentración, respectivamente. El procedimiento se basa en el cálculo alternativo de las matrices $[\epsilon]$ y $[c]$ por regresiones lineales múltiples (utilizando la condición de mínimos cuadrados) iterativamente hasta convergencia. Esto se logra cuando se minimizan los elementos de la matriz error. De la matriz error se obtiene la matriz de absorbancia corregida $[a^c]$. El número de especies es seleccionada como el mínimo valor que permite una aproximación razonable entre $[a^c]$ y $[a]$.

Simulaciones cinéticas

Para simular el decaimiento de las especies transientes se utilizó un programa basado en el balance de los componentes formulado en términos de un sistema de ecuaciones diferenciales, que se resuelven por el método de Runge Kutta⁹. Este programa considera al flash como una función delta que produce una concentración determinada de radical. La concentración de los estados excitados formados inmediatamente después del pulso del láser se ingresa como parámetro inicial, a partir de la estimación experimental de la misma. Para esta estimación se realizan ensayos en ausencia de otras sustancias con las que los estados excitados puedan reaccionar. Para validar el método los resultados obtenidos se comparan con resultados experimentales.

Referencias

¹ Cabot Corp, technical brochure.

² Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*: Pergamon Press: **1988**.

³ Vogel, Textbook of Practical Organic Chemistry 5^o Ed, **1989**.

⁴ CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78 Ed.

⁵ Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.

⁶ Shield, S.R.; Harris, J.M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8527.

⁷ Arques Sanz, A.; Amat Payá, A. M.; Gonzalez, M.C.; Mártire, D.O. *Procesos químicos y fotoquímicos ambientalmente benignos para la degradación de contaminantes en efluentes acuosos industriales*: Ed. Marfil: Valencia, **2009**.

⁸ San Román E. A.; Gonzalez, M. C. **1989** *J. Phys. Chem.* 93, 3532.

⁹ Gonzalez, M.C.; Braun, A.M. *Res. Chem. Intermed.* **1995**, 21, 837.

Capítulo 3

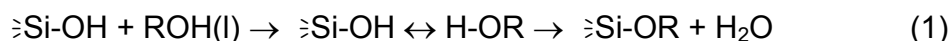
Síntesis y caracterización

3.1. Síntesis

La superficie de la sílice contiene grupos silanoles¹, ≡Si-OH , que pueden ser químicamente modificados produciendo un enlace covalente que afecta las propiedades químicas y físicas de la sílice².

Las nanopartículas (NP) de sílice derivatizadas fueron preparadas por esterificación de los grupos silanoles de la superficie con varios alcoholes, para producir sílice alcoxilada, ≡Si-OR . Se prepararon nanopartículas funcionalizadas con alcohol butílico (NP1), alcohol bencílico (NP2), alcohol 4-metoxibencílico (NP3) y con alcohol 4-N,N-dimetilbencílico (NP4).

En la reacción (1) se muestra la esterificación general de los grupos silanoles de la superficie de la sílice pirógena con alcoholes.



Se realizó una modificación de los procedimientos publicados^{3,4} para funcionalizar las nanopartículas de sílice con los distintos grupos orgánicos.

Antes de comenzar con el proceso de derivatización se activó la sílice secándola durante 15 hs en estufa a 150 °C y luego en mufla a 250 °C durante 3 hs. La síntesis se realizó en un extractor soxhlet, donde se adicionaron nanopartículas de sílice, o-xileno y el alcohol correspondiente, se colocó en un manto calefactor de manera de controlar la velocidad de calentamiento para que la mezcla entre en reflujo, condición que se mantuvo por varias horas. El agua que se produjo durante el curso de la reacción fue eliminada por la formación de un azeótropo con xileno y luego removida por el CaH_2 ⁴ contenido en un cartucho de papel, para lograr un mayor desplazamiento hacia la formación de productos.

Para las nanopartículas derivatizadas con alcohol butílico la muestra se dividió en dos porciones luego de la síntesis.

La primera porción se filtró a través de filtros de HPLC (20 nm- nylon), se lavó con xileno caliente y acetato de etilo. El gel resultante fue secado a 0,1 Torr a temperatura ambiente por 3 horas y luego a 120 °C por 5 horas. Se obtuvo un sólido blanco (sílice funcionalizada separada por filtración, FSF)

Se evaporó el solvente de la segunda porción con un rotavapor a 50 °C y presión reducida por 10 minutos. Las escamas blancas resultantes fueron re-suspendidas en xileno caliente y se evaporó el solvente nuevamente. Este procedimiento se realizó tres veces con xileno y luego con acetato de etilo. El volumen total de los solventes fue 50 mL. La muestra fue secada a 0,1 Torr a temperatura ambiente por 3 horas y luego a 120 °C por 5 horas. Se obtuvo un sólido blanco (sílice funcionalizada separada por evaporación, FSE). Ambas muestras (FSF y FSE) fueron almacenadas en vacío con P_4O_{10} , para minimizar la deposición de ácidos fosfóricos sobre la sílice.

Para el resto de las muestras se realizó la separación de la sílice funcionalizada por filtración (FSF). En todos los casos se obtuvo un sólido blanco. En la Tabla 3.1 se muestran las cantidades de los reactivos utilizados y el tiempo de reacción para cada funcionalización.

Nanopartículas derivatizadas con	Sílice (g)	Alcohol	o-xileno (mL)	CaH₂ (g)	Tiempo de reacción (h)
Butanol (NP1)	3	85 mL	50	1,5	19
Alcohol bencílico (NP2A)	1,5	10 mL	150	1,9	24
Alcohol bencílico (NP2B)	3	100 mL	110	1,6	20
Alcohol 4-metoxi bencílico (NP3A)	1,5	15 mL	150	1,5	24
Alcohol 4-metoxi bencílico (NP3B)	3	90 mL	140	1,7	24
Alcohol 4-N,N-dimetilbencílico (NP4)	3	5,30 g	180	1,8	38

Tabla 3.1: Reactivos y tiempo de reacción de las diferentes funcionalizaciones.

Para la funcionalización con alcohol bencílico y 4-metoxibencílico se realizaron dos reacciones, donde se utilizó distinta proporción de alcohol con respecto a la sílice de manera de proveer, en uno de los casos, un exceso de alcohol con respecto a los grupos silanoles disponibles en la superficie y lograr de esta manera una mayor cobertura con grupos orgánicos.

3.2. Caracterización

Las nanopartículas derivatizadas fueron caracterizadas por distintos métodos.

Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Los espectros FTIR de las partículas funcionalizadas muestran picos que no se observan en las nanopartículas de sílice sin derivatizar.

Para las nanopartículas derivatizadas con alcohol butílico, tanto para la muestra separada por filtración como para la separada por evaporación se observan picos en la región de 3000 a 2800 cm^{-1} , que no se observan en las nanopartículas de sílice desnuda, los picos a 2965 , 2941 y 2880 cm^{-1} se asignan al stretching del CH_2 ⁵, en particular, el pico 2965 cm^{-1} se debe a estiramiento asimétrico del enlace C-H de los grupos metilo^{6,7}; ver Figura 3.1.

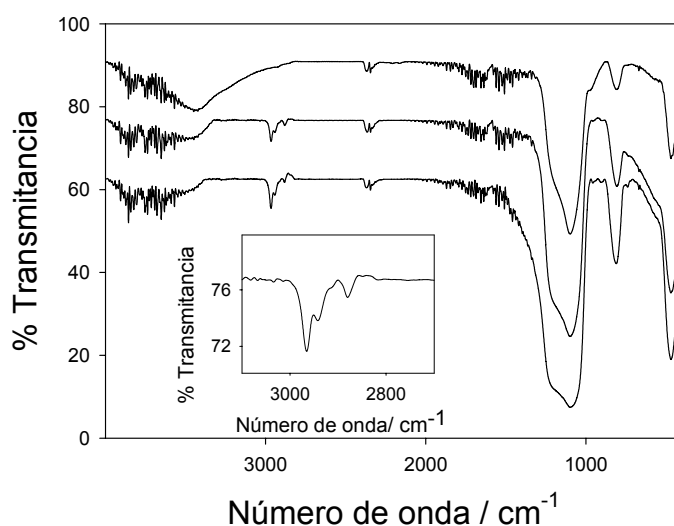


Figura 3.1: Espectro FTIR de la sílice activada (línea superior) y sílice butoxilada: muestra FSF (línea media) y muestra FSE (línea inferior). Recuadro: Espectro ampliado de la muestra de sílice butoxilada (FSF).

Los espectros de las nanopartículas derivatizadas con los alcoholes bencílico y 4-metoxibencílico muestran picos que no están presentes en las nanopartículas desnudas, pero que están presentes en los alcoholes correspondientes. Para NP2B se observan picos a 2888, 3035, 3068 y 3092 cm^{-1} , y para NP3B a 2849, 2924, 2961, 3014 cm^{-1} . En la Figura 3.2 se muestran los espectros ampliados para ambas muestras junto a los espectros de los alcoholes correspondientes.

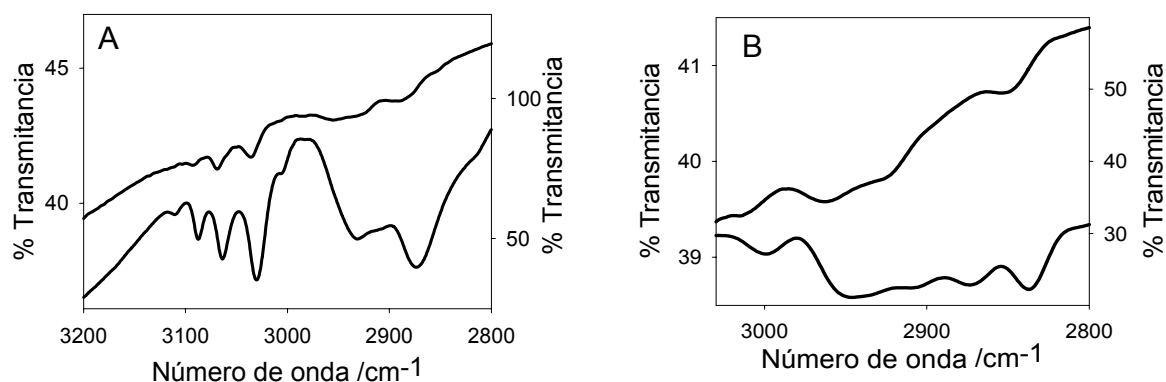


Figura 3.2: Espectro ampliado de: **A:** NP2B (línea superior) y alcohol bencílico (línea inferior); **B:** NP3B (línea superior) y alcohol 4-metoxibencílico (línea inferior).

En el espectro de la muestra NP4 se observan picos a 2855, 2872, 2925 y 2956 cm^{-1} que no se observan en las nanopartículas de sílice desnuda, estos son debidos a los grupos orgánicos unidos covalentemente a la sílice. En la Figura 3.3 se muestran los espectros de la sílice desnuda junto a la sílice derivatizada con el alcohol 4-N,N-dimetilbencílico y el espectro ampliado de la sílice derivatizada.

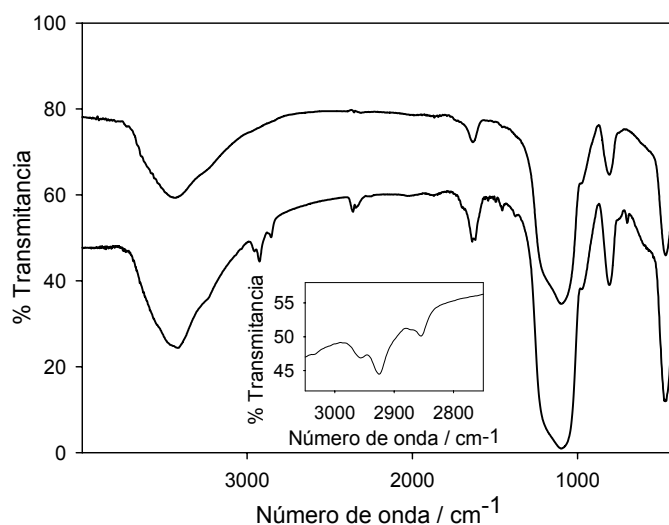


Figura 3.3: Espectro FTIR de la sílice activada (línea superior) y muestra NP4 (línea inferior). Recuadro: Espectro ampliado de la muestra NP4.

En todos los casos se observa un aumento de los picos entre 813 y 470 cm^{-1} y un ensanchamiento de la banda con máximo alrededor de 1100 cm^{-1} . Es claramente visible la disminución de la intensidad de absorción en la región 3400-3450 cm^{-1} , que se asigna al enlace Si-OH, en las partículas derivatizadas con respecto a las nanopartículas sin derivatizar lo que indica una disminución de los grupos silanoles de la superficie de la sílice⁸. La absorción debida al enlace Si-O-C⁹ queda enmascarada por la intensa señal del enlace SiOSi a 1100 cm^{-1} .

Estas observaciones¹⁰ avalan la unión covalente de los grupos orgánicos a la superficie de las nanopartículas de sílice.

Espectroscopía UV-visible

Como se mencionó en la introducción las partículas de SiO_2 son transparentes en el UV-vis, es por esto que las nanopartículas funcionalizadas muestran absorción en la misma zona que los alcoholes libres, corroborando de esta manera la unión de los alcoholes a la superficie de la sílice.

El espectro de absorción fue modelado como la suma de un componente de scattering ($a + c/\lambda^n$), válido para la región visible, y uno de absorción¹¹.

El componente del scattering, obtenido por cuadrados mínimos en la región de 400 a 700 nm, fue extrapolado a longitudes de onda menores. La contribución a la absorción fue calculada restando el componente del scattering a la medida de absorbancia. Los resultados se muestran en la Tabla 3.2.

Los espectros UV-vis de una suspensión de NP1 en acetonitrilo y de una suspensión en agua de nanopartículas sin derivatizar se muestran en la Figura 3.4.

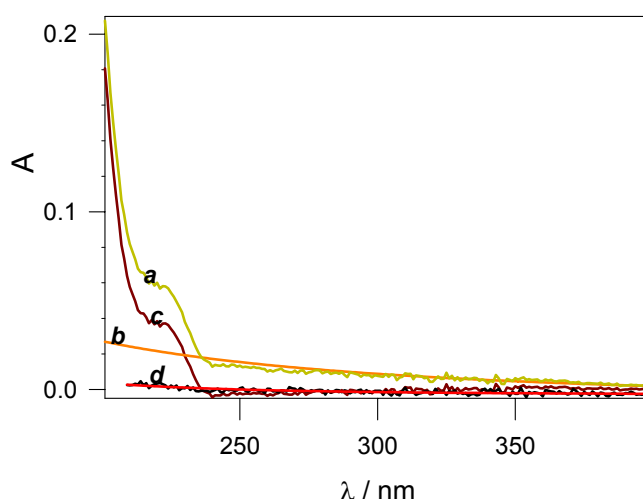


Figura 3.4: a) Espectro UV-visible de una suspensión de NP1 $0,0025 \text{ gL}^{-1}$ en acetonitrilo; b) componente del scattering del espectro (a); c) componente de absorción del espectro (a) obtenido restando la contribución del scattering; d) espectro del scattering de una suspensión acuosa de nanopartículas de sílice desnuda $0,0025 \text{ gL}^{-1}$ junto al componente del scattering.

Se realizaron espectros UV-vis para las diferentes suspensiones de nanopartículas derivatizadas en la mezcla 1:1 acetonitrilo: buffer fosfato. En la Figura 3.5 se muestran los espectros UV-vis para las muestras NP2B, NP3B y NP4.

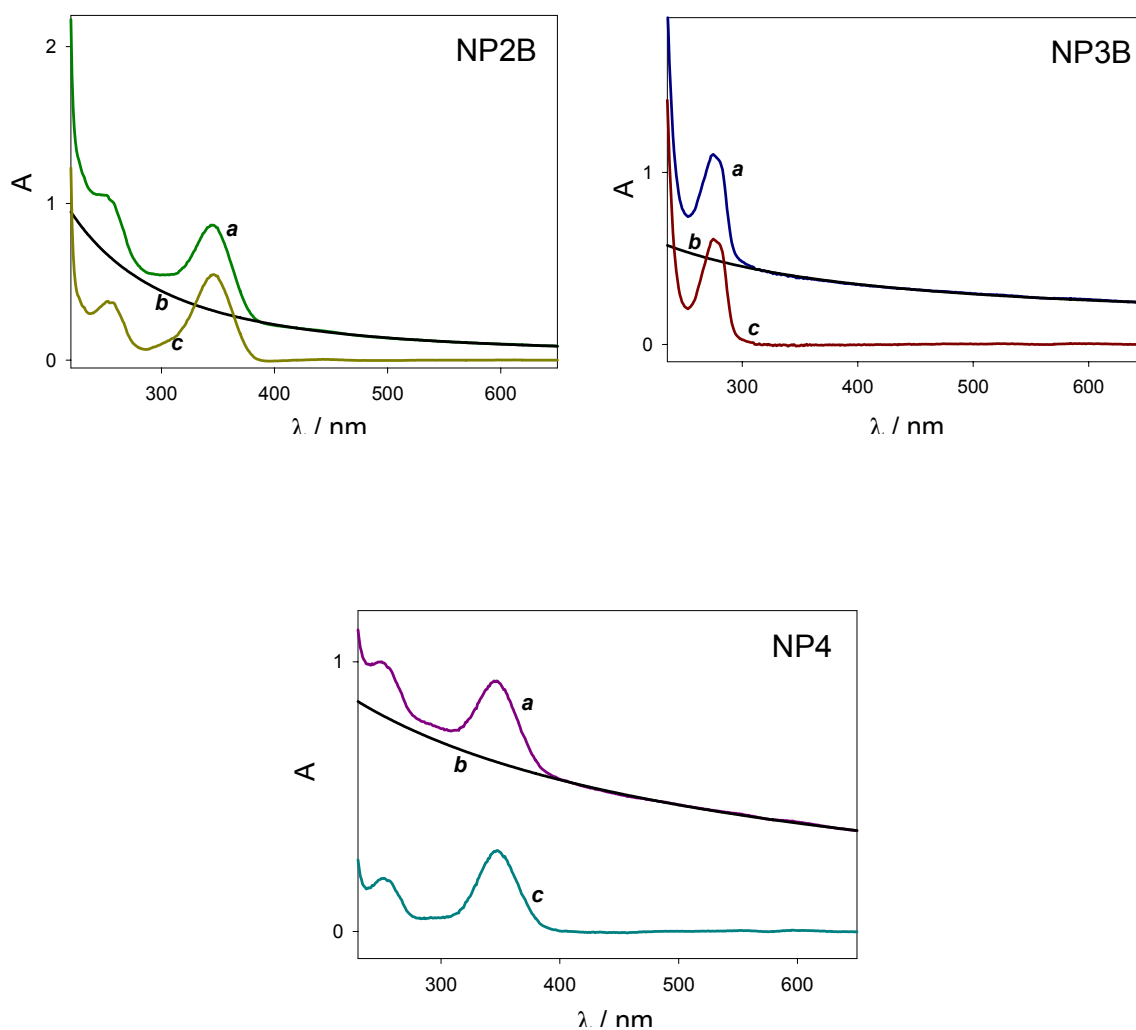


Figura 3.5: a) Espectro UV-visible de una suspensión de nanopartículas $0,6 \text{ gL}^{-1}$ en una mezcla 1:1 acetonitrilo: buffer fosfato; b) componente del scattering del espectro (a); c) componente de absorción del espectro (a) obtenido restando la contribución del scattering.

Muestra	Parámetros		
	a	c	n
SiO ₂ ⁽¹⁾	-3,02 x 10 ⁻³	9,76 x 10 ⁵	3,56
SiO ₂ ⁽²⁾	7,86 x 10 ⁻³	5,16 x 10 ³	1,83
NP1 ⁽³⁾	-8,34 x 10 ⁻³	4,93 x 10 ²	1,80
NP2B ⁽²⁾	3,53 x 10 ⁻²	1,15 x 10 ⁶	2,60
NP3B ⁽²⁾	0,12	5,24 x 10 ²	1,29
NP4 ⁽²⁾	-0,20	25,05	0,58

Tabla 3.2: Parámetros del componente del scattering para las muestras de nanopartículas derivatizadas y sin derivatizar en: ⁽¹⁾ suspensión 2,5 x 10⁻³ gL⁻¹ en agua; ⁽²⁾ suspensión 0,6 gL⁻¹ en mezcla 1:1 acetonitrilo: buffer fosfato; ⁽³⁾ suspensión 2,5 x 10⁻³ gL⁻¹ en acetonitrilo.

Al aumentar la concentración de nanopartículas se observa un incremento en el scattering, como se muestra en la Figura 3.6 para suspensiones de NP4 de distintas concentraciones, en una mezcla 1:1 acetonitrilo: buffer fosfato.

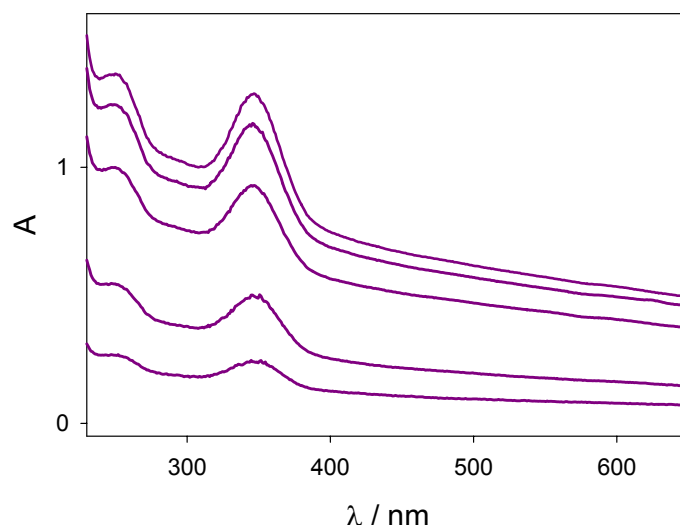


Figura 3.6: Espectros UV-visible de suspensiones de NP4 de distintas concentraciones, se muestran de abajo hacia arriba, $0,2 \text{ gL}^{-1}$; $0,4 \text{ gL}^{-1}$; $0,6 \text{ gL}^{-1}$; $0,8 \text{ gL}^{-1}$; $0,9 \text{ gL}^{-1}$; en una mezcla 1:1 acetonitrilo: buffer fosfato.

Termogravimetría (TGA)

Se realizaron estudios termogravimétricos a las nanopartículas derivatizadas.

Para las muestras NP1 y NP4 se observa una pérdida de masa desde temperatura ambiente hasta 190°C que corresponde al agua que puede estar adsorbida sobre la muestra. La pérdida de masa detectada a $T > 190^{\circ}\text{C}$, se asigna a los grupos orgánicos¹² presentes en la superficie de la sílice derivatizada. La disminución de la masa corresponde al 7% de la muestra en ambos casos. Las curvas termogravimétricas se muestran en la Figura 3.7.

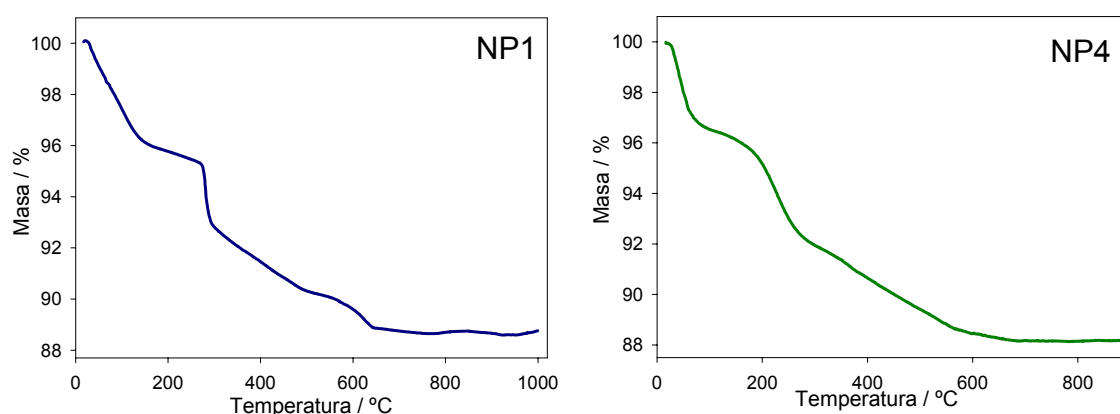


Figura 3.7: Curvas termogravimétricas para las muestras NP1 y NP4.

Las curvas termogravimétricas de las muestras NP2A y NP2B tienen una pendiente similar, como se observa en la Figura 3.8. Se distinguen tres estadios en la pérdida de masa; el primer paso desde temperatura ambiente hasta 200°C que corresponde a la eliminación del remanente de solventes que pudiera haber quedado sobre la superficie de las nanopartículas, como o-xileno y acetato de etilo. Estos solventes interaccionan fácilmente con los grupos silanoles disponibles en la superficie mediante la formación de puentes hidrógeno. El segundo paso, que

corresponde a la pérdida de masa de 200 a 700°C, está relacionado con las moléculas orgánicas unidas a la sílice⁹ y la última etapa, desde 700 hasta 900°C, corresponde a la condensación de silanoles, para dar uniones siloxano¹³. Con los resultados de la termogravimetría se calculó el porcentaje de grupos orgánicos (%GO) para ambas muestras, obteniéndose 8% para NP2A y 11% para NP2B, los datos se muestran en la Tabla 3.3.

En el caso de la muestra NP3A se observa una pérdida continua de masa, obteniendo un residuo del 90%, como puede verse en la Figura 3.8, a partir de esta experiencia se obtuvo un 10% de grupos orgánicos. Para la muestra NP3B se observaron tres etapas en la pérdida de masa. La primera desde temperatura ambiente hasta 250°C, luego hasta 700°C, y la tercera desde 700 hasta 900°C con un residuo del 75%. Para esta muestra se obtuvo un 9% de grupos orgánicos, como se observa en la Tabla 3.3.

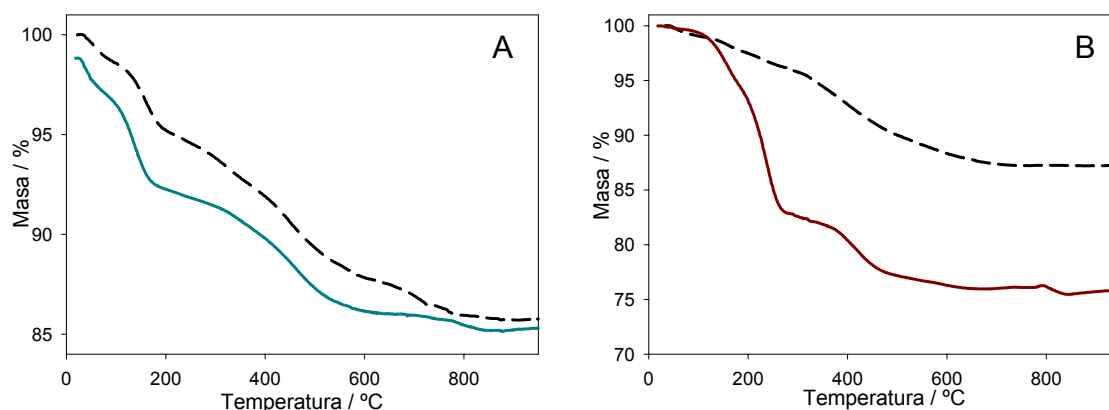


Figura 3.8: Curvas termogravimétricas: **A:** NP2A (línea superior) y NP2B (línea inferior); **B:** NP3A (línea superior) y NP3B (línea inferior).

Área superficial específica (SSA)

Se realizó la determinación del área superficial específica por BET para las muestras de nanopartículas funcionalizadas.

La disminución del área superficial específica de las partículas derivatizadas con grupos orgánicos se ha observado en varios sistemas^{14,15,16,17}. Las moléculas de nitrógeno se adsorben preferentemente sobre los grupos silanoles y se observa una débil adsorción sobre la superficie orgánica comparada con la de la superficie de la sílice desnuda. La disminución del área superficial específica observada indica que la superficie de la sílice está recubierta con los grupos orgánicos¹⁸.

Con los valores de SSA que se detallan en la Tabla 3.3, es posible obtener la fracción de grupos silanoles derivatizados, $f(\text{SiOR})$. La ecuación 3.1 que permite calcular el porcentaje de grupos orgánicos en la superficie de la sílice funcionalizada, información que se incluye en la Tabla 3.4.

$$\%GO = \frac{f(\text{SiOR}) \times m \times 708 \times 1,66 \times 10^{-24} \text{ g}}{(f(\text{SiOR}) \times m \times 708 \times 1,66 \times 10^{-24} \text{ g} + 3,95 \times 10^{-19} \text{ g})} \times 100 \quad \text{ec. 3.1}$$

Donde m es la masa relativa del grupo orgánico (ej: 57 para butilo), 708 es el número promedio de grupos silanoles en una nanopartícula de SiO_2 desnuda, estimado asumiendo una nanopartícula esférica de diámetro $d = 7 \text{ nm}$ y $4,9 \text{ OH grupos/nm}^2$, $1,66 \times 10^{-24}$ es la inversa del número de Avogadro y $3,95 \times 10^{-19} \text{ g}$ es la masa de una nanopartícula de SiO_2 sin derivatizar, calculada conociendo la densidad de la sílice (2200 kg/m^3)¹⁹ y el volumen promedio de las nanopartículas.

Muestra	SSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	ΔSSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^(b)	$f(\text{SiOR})$ ^(b,c)
NP1	250 ± 3	140 ± 40	$0,36 \pm 0,14$
NP2A	249 ± 2	141 ± 40	$0,36 \pm 0,14$
NP2B	230 ± 2	160 ± 40	$0,41 \pm 0,14$
NP3A	230 ± 1	160 ± 40	$0,41 \pm 0,14$
NP3B	191 ± 2	199 ± 40	$0,51 \pm 0,18$
NP4	257 ± 1	133 ± 40	$0,34 \pm 0,18$
SiO_2	390 ± 40 ^(a)	0	0

Tabla 3.3: Área superficial específica (SSA), disminución de SSA con respecto a las nanopartículas de SiO_2 desnudas (ΔSSA), fracción de grupos silanoles funcionalizados, $f(\text{SiOR})$. ^(a) Provisto por el fabricante. ^(b) Barras de error calculadas con la propagación de las barras de error de SSA. ^(c) Calculado como $\Delta\text{SSA}/390 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Carbono orgánico total (TOC)

Se determinó el carbono orgánico total en las muestras de sílice funcionalizadas y sin derivatizar, con el propósito de evaluar si existe correlación con los resultados obtenidos mediante las otras técnicas como TGA y SSA.

En la Tabla 3.4 se compara el porcentaje de grupos orgánicos unidos a la superficie de la sílice derivatizada calculado a partir del carbono orgánico total, de los experimentos termogravimétricos y utilizando la ecuación 3.1, que tiene en cuenta el área superficial específica obtenida por BET.

Muestra	% GO (p/p) ^(a)	% GO (p/p) ^(b)	% GO (p/p) ^(c)
NP1	11	7	6 ± 3
NP2A	15	8	9 ± 3
NP2B	12	11	10 ± 3
NP3A	14	10	13 ± 4
NP3B	16	9	15 ± 5
NP4	8	7	12 ± 4

Tabla 3.4: Porcentaje de grupos orgánicos: ^(a) calculado con los datos de TOC. ^(b) calculado con los experimentos termogravimétricos. ^(c) calculado con la ec. 3.1.

Para todas las muestras se encuentra una buena correlación entre los resultados obtenidos por termogravimetría y los calculados con la ecuación 3.1, lo que indica la relación de un grupo silanol por molécula de alcohol, que también se confirma con los espectros ²⁹Si NMR que se muestran más adelante.

Se observa que el porcentaje de grupos orgánicos calculado a partir de los datos de TOC son mayores que los obtenidos por TGA para todas las nanopartículas derivatizadas. Para explicar este comportamiento hay que tener en cuenta que para poder inyectar las muestras en el equipo para la medición de TOC, las nanopartículas debieron ser disueltas por acidificación previa ($\text{pH} = 1,0$) con HF. El pH ácido evita además la detección de carbono inorgánico disuelto (que se espera se desprenda de la solución como $\text{CO}_2(\text{g})$) junto con el carbono orgánico total. Sin embargo, parte del CO_2 presente en las soluciones ácidas puede ser adsorbido por las superficies de sílice^{20,21}, lo que resulta en un aumento del carbono total registrado por el equipo de TOC.

Resonancia magnética nuclear (RMN)

Todas las nanopartículas derivatizadas fueron caracterizadas por RMN en estado sólido para núcleos de carbono (^{13}C) y de silicio (^{29}Si).

En todos los casos los espectros de ^{13}C están en concordancia con los experimentos realizados usando los alcoholes, además las simulaciones llevadas a cabo con ChemDraw Ultra 8.0, Cambridge Software, confirman las asignaciones realizadas.

En el espectro RMN de ^{13}C de la muestra NP1 se observan cuatro picos bien formados. Estas señales corresponden a las cadenas butoxi unidas químicamente a la sílice, de acuerdo con la estructura propuesta que se muestra en la Figura 3.9.

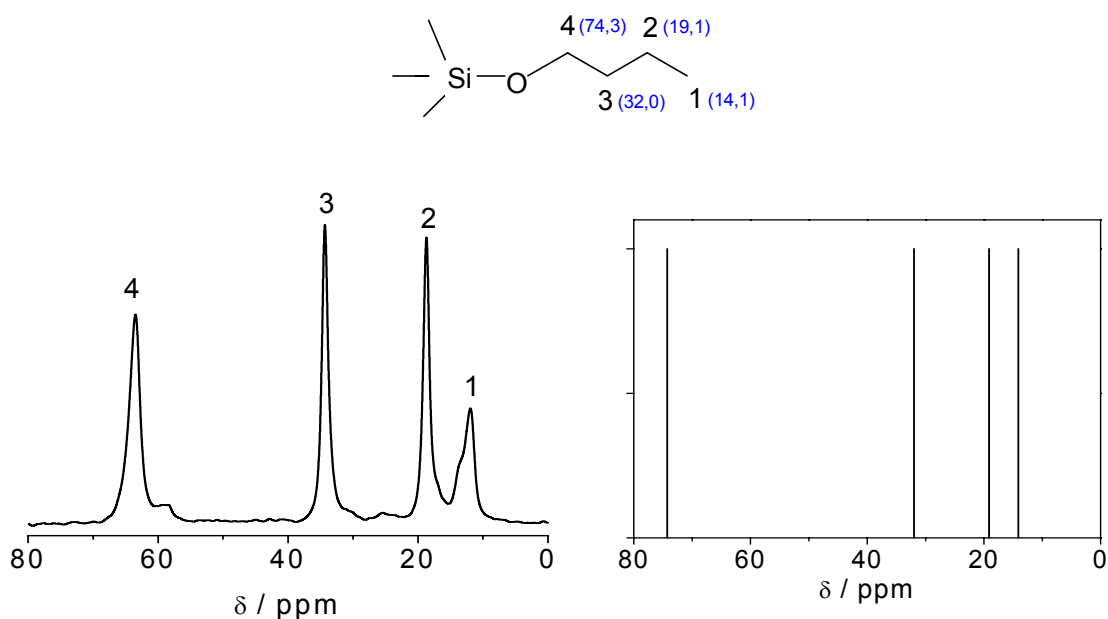


Figura 3.9: Espectro RMN de ^{13}C en estado sólido de la muestra NP1 (izquierda); Espectro simulado con ChemDraw Ultra 8.0 (derecha).

El espectro de la muestra NP2B se muestra junto el espectro simulado en la Figura 3.10. De acuerdo con la estructura química propuesta las señales a 65, 127 y 140 ppm, son asignadas a: (1) el carbono α del anillo aromático, (2) los carbonos equivalentes del anillo aromático y el carbono 3, respectivamente.

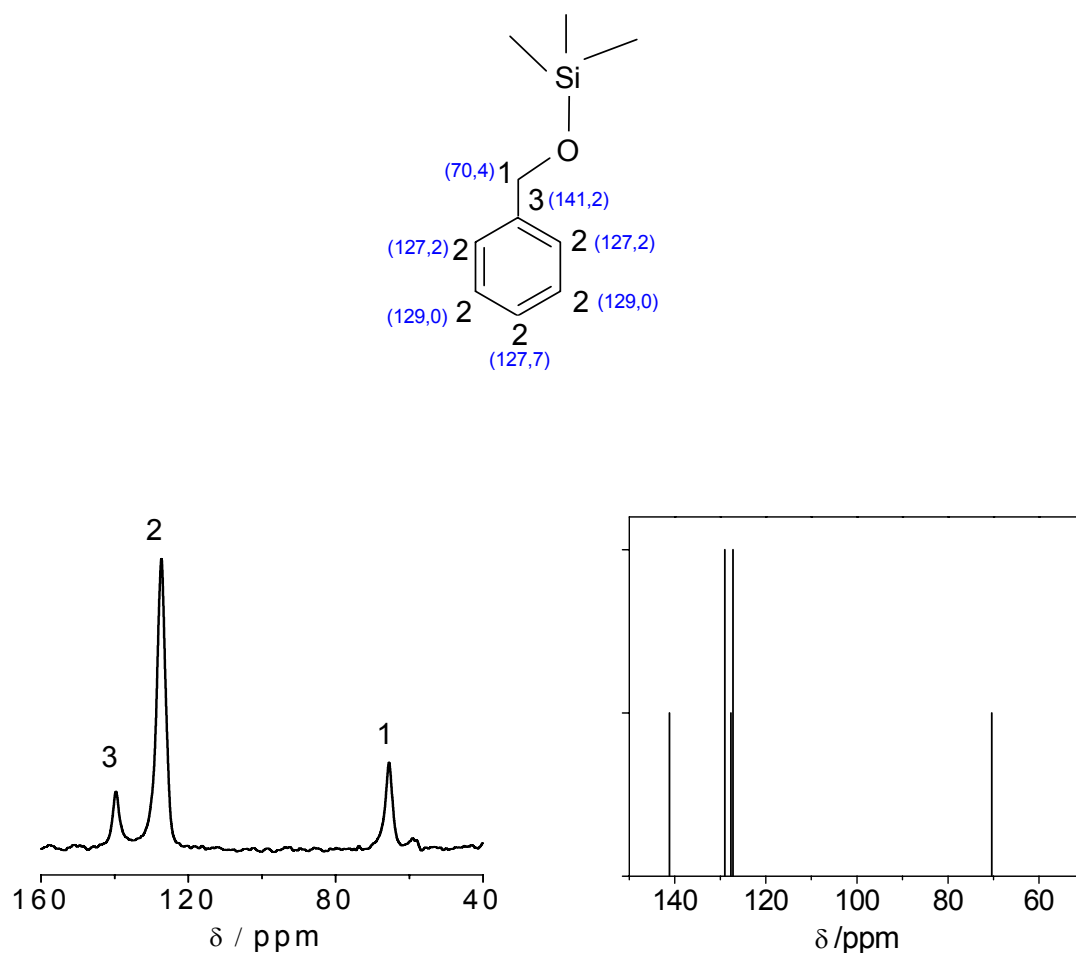


Figura 3.10: Espectro RMN de ^{13}C en estado sólido de la muestra NP2B (izquierda); Espectro simulado con ChemDraw Ultra 8.0 (derecha).

Para la muestra NP3B, Figura 3.11, se observan seis señales diferentes, tal como se espera para esta estructura. En el espectro pueden verse las señales de los carbonos del anillo aromático, los átomos 3 y 4 que están localizados en diferentes

entornos químicos a 129 y 112 ppm, respectivamente. Las señales a 65 y 132 ppm (1 y 2) se atribuyen al carbono unido a la molécula O-Si $\kern-0.05em\text{--}$ y al anillo bencénico, respectivamente. Finalmente, el pico a 159 ppm (5) se asigna al carbono aromático unido al grupo metoxi y el carbono de grupo metoxi (6) a 53 ppm.

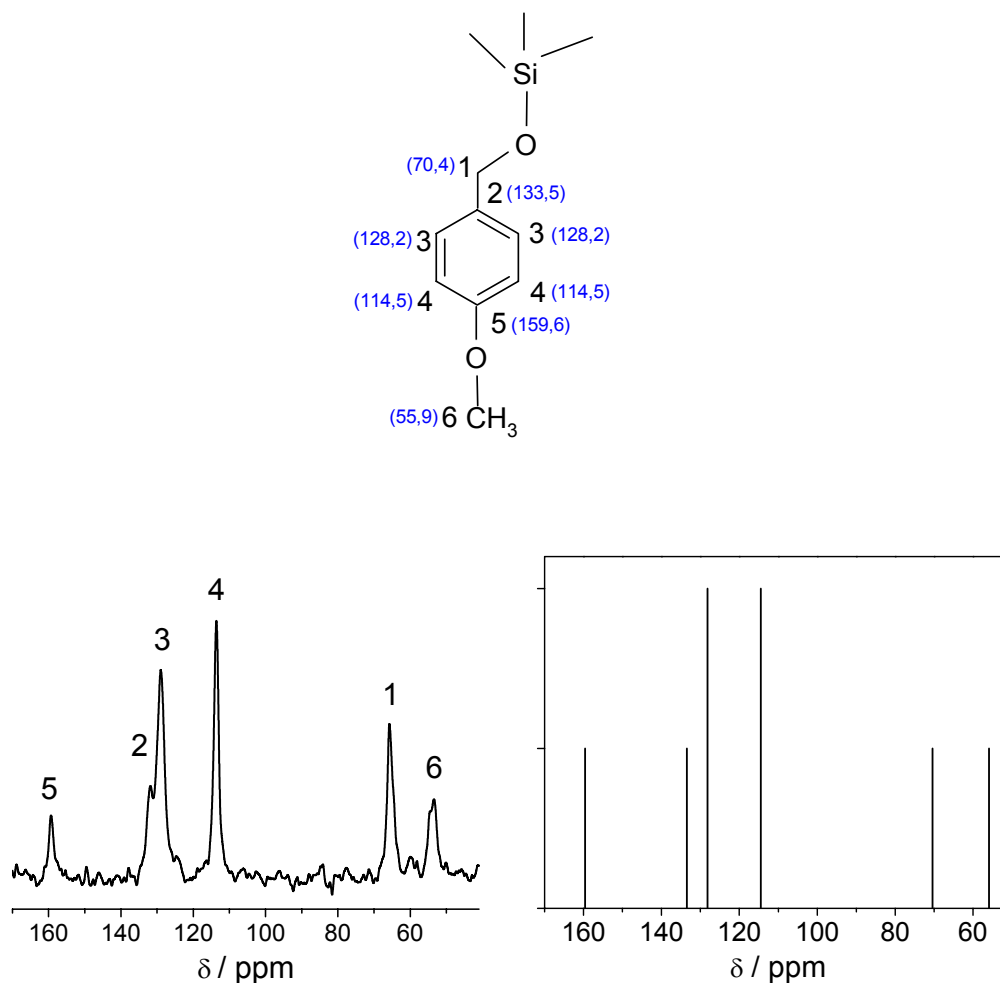


Figura 3.11: Espectro RMN de ^{13}C en estado sólido de la muestra NP3B (izquierda); Espectro simulado con ChemDraw Ultra 8.0 (derecha).

Para la muestra NP4, Figura 3.12, se observan cinco señales diferentes. En el espectro pueden verse las señales de los carbonos del anillo aromático, los átomos

2, 3 y 5 a 127,5; 129,0 y 140,0 ppm, respectivamente. La señal a 57,8 ppm se atribuye al carbono unido a la molécula O-Si. Finalmente, el pico a 42,2 ppm se asigna a los carbonos unidos al nitrógeno.

El par de electrones desapareados que involucran al N del grupo amino de las NP4 juega un rol esencial en el aumento de la densidad electrónica del anillo aromático. Por lo tanto, si el átomo de N actúa como aceptor de H en la formación de puentes de H con los H de los silanoles presentes en las NP4, es de esperar que la densidad electrónica del anillo disminuya. También sería de esperar que en las nanopartículas disminuya la diferencia entre los corrimientos de los átomos de C aromáticos en las posiciones orto al C del grupo amino con respecto a los de las posiciones meta. De esta forma es posible explicar las diferencias entre los espectros de RMN de ^{13}C simulados para la molécula aislada, en los que no se considera la formación de puentes de H con los silanoles, y los espectros experimentales. Usando un razonamiento similar, la disminución de la capacidad donora de electrones del grupo metoxi aromático en moléculas de colorantes por formación de puentes de H en fase sólida fue empleada como argumento para explicar valores de rendimientos cuánticos de fluorescencia²². También es posible que el N esté protonado ya que algunos silanoles de la sílice pueden comportarse como ácidos de Brønsted donándole un H al N, esto puede hacer que se vean equivalentes todos los C aromáticos.

En el espectro experimental se observan dos picos alrededor de 60 ppm, la simulación del alcohol libre muestra que el carbono unido al OH tiene un corrimiento de 68,5 ppm y, como se mencionó anteriormente, cuando está unido a la sílice ese corrimiento es de 57,8 ppm, lo que nos indicaría que la muestra tiene alcohol químicamente y físicamente unido a la superficie de la sílice.

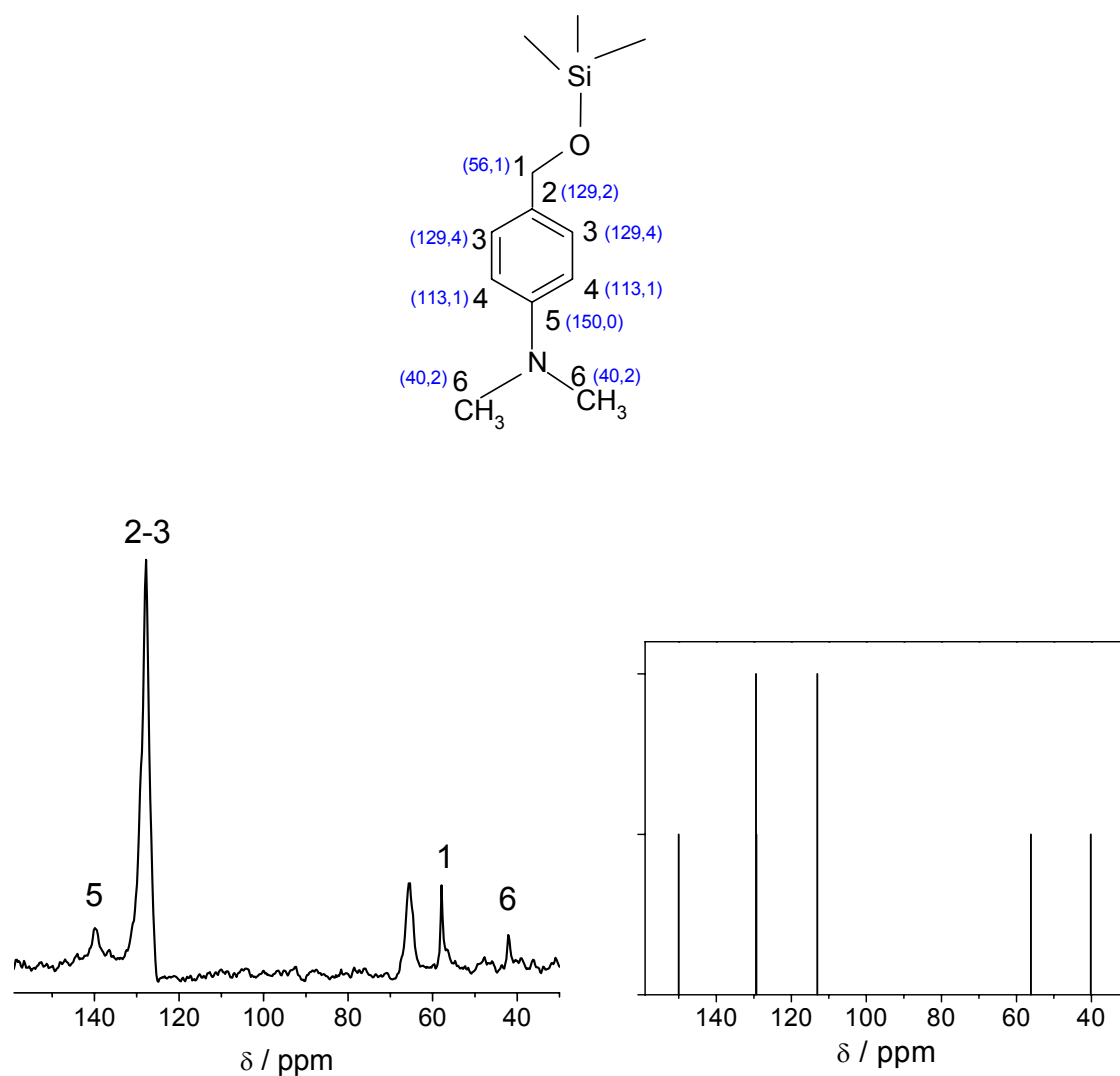


Figura 3.12: Espectro RMN de ^{13}C en estado sólido de la muestra NP4 (izquierda); Espectro simulado con ChemDraw Ultra 8.0 (derecha).

Los espectros RMN de estado sólido del silicio-29 muestran características importantes de las nanopartículas de sílice. Para todas las muestras de nanopartículas derivatizadas se observan señales típicas de la sílice que

corresponden a $\text{Si}(\text{OSi})_4$, Q^4 , $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$, Q^3 y $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$, Q^2 a -110, -99 y -95 ppm^{23,24}, respectivamente. En la Figura 3.13 se muestran los espectros de las muestras NP2B y NP3B.

Es posible observar las señales típicas de la sílice, dichas señales son esperadas para materiales que contienen silicio, con enlaces silanol y siloxano.

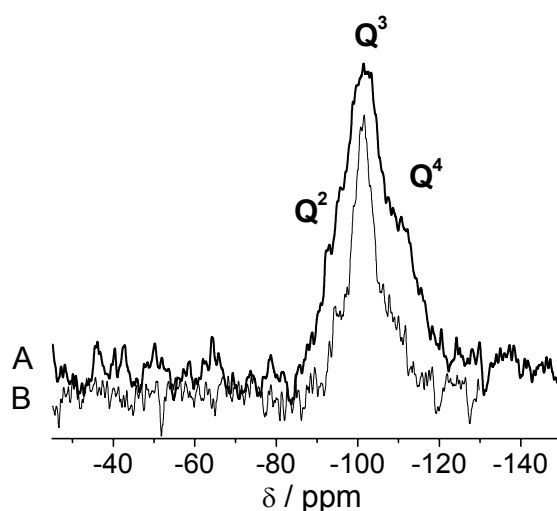


Figura 3.13: Espectro RMN de ^{29}Si en estado sólido de la muestra: **A:** NP2B; **B:** NP3B.

Este conjunto de datos de espectrometría RMN concuerda con la estructura propuesta de la sílice alcoxilada, todas las señales provistas por ambos núcleos sugieren los resultados esperados.

Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

Se realizaron experimentos de microscopía de transmisión electrónica en suspensiones de nanopartículas de SiO_2 y de nanopartículas derivatizadas.

En las suspensiones de las nanopartículas se observa la formación de agregados. La dispersión en el tamaño de las partículas coincide con lo que informa el fabricante sobre la sílice pirógena, se puede observar que la derivatización no modifica de manera significativa el tamaño de las nanopartículas. En las Figuras 3.14 - 3.16 se exponen las fotografías de obtenidas por TEM para las muestras de nanopartículas de sílice funcionalizadas, donde se puede observar la presencia de nanopartículas formando agregados de diferente tamaño, como nanopartículas que no forman agregados en suspensión.

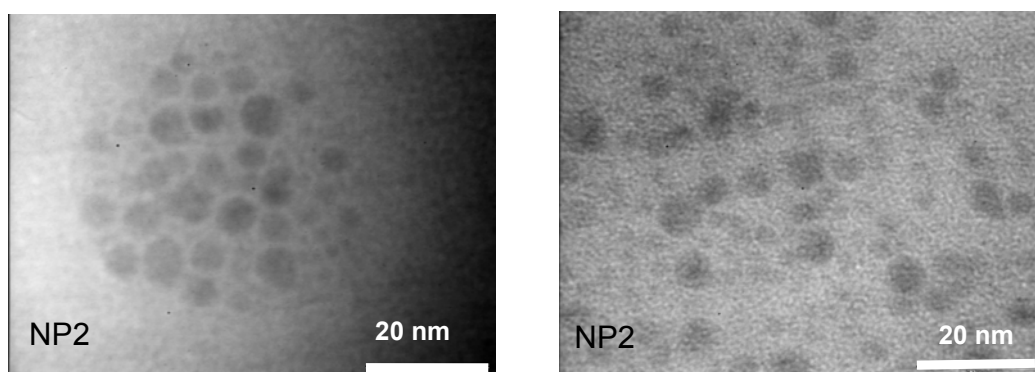


Figura 3.14: Fotografías de TEM obtenidas por evaporación del solvente para una suspensión $0,1 \text{ gL}^{-1}$ de NP2 en mezcla acetonitrilo: buffer fosfato.

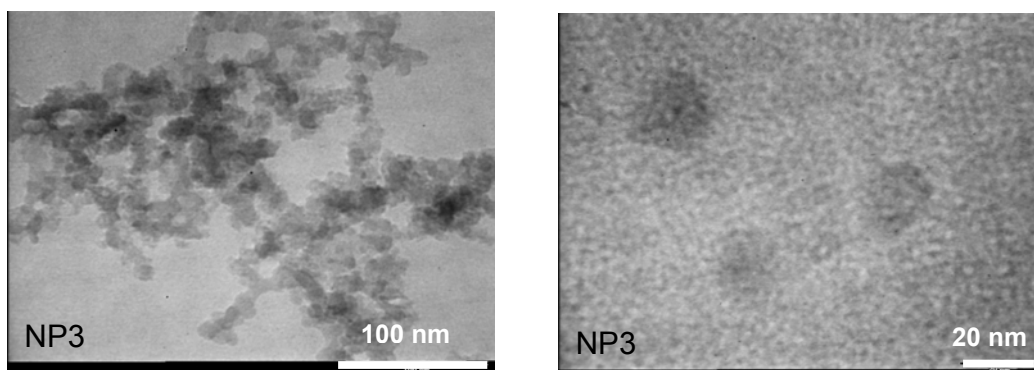


Figura 3.15: Fotografías de TEM obtenidas por evaporación del solvente para una suspensión $0,1 \text{ gL}^{-1}$ de NP3 en mezcla acetonitrilo: buffer fosfato.

Se realizaron espectros EDS de las nanopartículas para determinar si la composición de las mismas se correspondía con el material en estudio, en la Figura 3.16 se presenta una fotografía de las muestra NP4 junto a su espectro, donde se pueden observar los picos correspondientes a Si y O, también se observa un pequeño pico debido al N que forma parte de los grupos orgánicos unidos a la superficie de éstas nanopartículas.

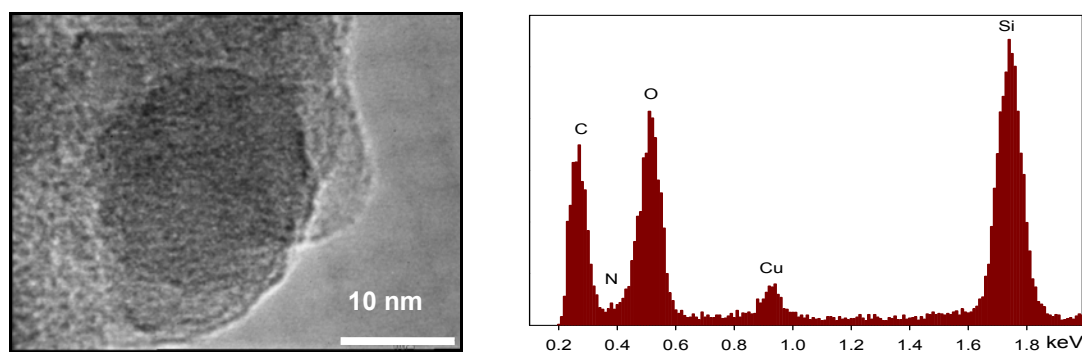


Figura 3.16: Fotografías de TEM obtenidas por evaporación del solvente para una suspensión $0,1 \text{ gL}^{-1}$ de NP4 en buffer fosfato (izquierda); Espectro EDS para la muestra NP4 $0,1 \text{ gL}^{-1}$ (derecha).

Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Se realizó un espectro XPS sobre la muestra de nanopartículas derivatizadas con el alcohol 4-N,N-dimetilbencílico. Se puede observar un pico que corresponde al N 1s, lo que nos indica que el alcohol está unido a la superficie de la sílice. El espectro se muestra en la Figura 3.17.

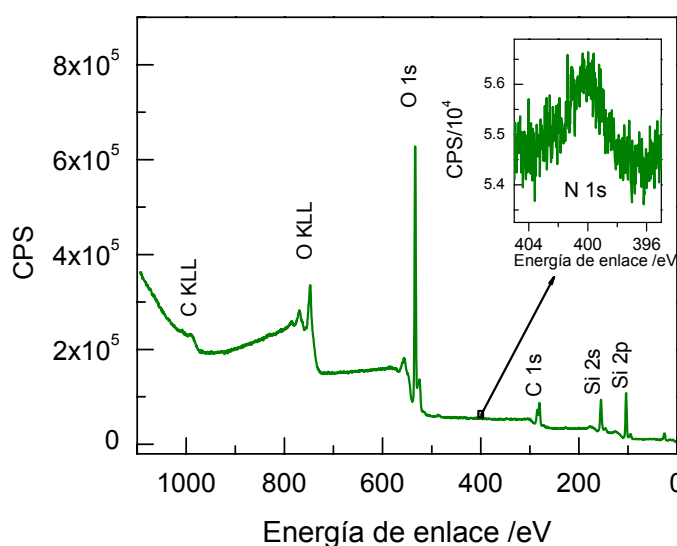


Figura 3.17: XPS para una suspensión de NP4 $0,1 \text{ gL}^{-1}$ en buffer fosfato. Recuadro: Espectro ampliado de la muestra NP4.

Conclusión

La utilización de diferentes técnicas de caracterización confirman la unión covalente entre las nanopartículas de sílice y los alcoholes luego de la funcionalización.

Referencias

- ¹ Zhuralev, L. T. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2000**, 173, 1.
- ² Vansant, E. F.; Van Der Voort, P.; Vrancken, K. C. *Surface Science and Catalysis*, **1995**, 3, 560.
- ³ Ossenkamp, G. C.; Kemmitt, T.; Johnston, J. H. *Langmuir* **2002**, 18, 5749.
- ⁴ Ossenkamp, G. C.; Kemmitt, T.; Johnston, J. H. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3975.
- ⁵ Major, J.S.; Blanchard, G.J. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2567.
- ⁶ Shield, S.R.; Harris, J.M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8527.
- ⁷ Petersen, M.; Schulberg, M.T.; Gochberg, L.A. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 2041.
- ⁸ Harui, N.; Tagaito, C.; Shigematsu, T.; Takeda, H.; Ooka, M. New Ambient Temperature Curable Two-Component Waterborne Silicone Acrylic Resin; Dainippon Ink And Chemicals, Incorporated; Technical Review 1997, No.3. Available from the web: <http://www.dic.co.jp/eng/rd/tech/index3.html>. (Accessed 2007 February 7).
- ⁹ Llansola Portolés, M. J.; Rodríguez Nieto, F.; Soria, D. B.; Amalvy, J. I.; Peruzzo, P.J.; Mártire, D.O.; Kotler, M.O.; Holub, O.; Gonzalez, M.C. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 13694.
- ¹⁰ Peng, L. *Iranian Polymer Journal* **2005**, 14, 968.
- ¹¹ Eckhoff, D. A.; Sutin, J. D. B.; Clegg, R. M.; Gratton, E.; Rogozhina, E. V.; Braun, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 19786.
- ¹² de Farias, R. F.; Airoidi, C. *J. Therm. Anal.* **1998**, 53, 751.
- ¹³ Sales, J. A. A.; Petrucelli, G. C.; Oliveira, F. J. V. E.; Airoidi, C. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 297, 95.
- ¹⁴ Jitianu, A.; Crisan, A.; Meghea, A.; Raub, I.; Zaharescu, M. J. *Mater. Chem.* **2002**, 12, 1401.
- ¹⁵ Fryxell, G. E.; Lin, Y.; Fiskum, S.; Birnbaum, J. C.; Wu, H.; Kemner, K.; Kelly, S. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 1324.

- ¹⁶ Makkuni, A.; Varma, R. S.; Sikdar, S. K.; Bhattacharyya, D. *Clean Techn. Environ. Policy* **2005**, 7, 87.
- ¹⁷ Sales, J. A. A.; Airoidi, C. Proceedings of the Second International Conference on Silica, Mullhouse, France, **2001**.
- ¹⁸ Jal, P. K.; Patel, S.; Mishra, B. K. *Talanta* **2004**, 62, 1005.
- ¹⁹ Kammler, H. K.; Beaucage, G.; Mueller, R.; Pratsinis, S. E. *Langmuir* **2004**, 20, 1915.
- ²⁰ Yang, J.; Duan, J.; Fornasiero, D.; Ralston, J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6139.
- ²¹ Yang, J.; Duan, J.; Fornasiero, D.; Ralston, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 6327.
- ²² López, S. G. Fotofísica de colorantes en medios heterogéneos, Tesis doctoral, Universidad de Buenos aires, **2010**.
- ²³ Sales, J. A. A., Petrucelli, G. C., Oliveira, F. J. V. E., Airoidi, C. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 315, 426.
- ²⁴ Sales, J. A. A., Airoidi, C. *Thermochim. Acta* **2005**, 427, 77.

Capítulo 4

Estudios de la interacción de los estados triplete
de la benzofenona
con nanopartículas modificadas
mediante experimentos resueltos en el tiempo

4.1. Fosforescencia resuelta en el tiempo

El comportamiento fotofísico de moléculas adsorbidas es diferente al de las moléculas en estado gaseoso o en solución. Algunas publicaciones recientes se centran en investigar el efecto de la naturaleza de la superficie en la fotofísica y fotoquímica de las moléculas adsorbidas^{1,2}. Los colorantes pueden emplearse como sondas para analizar las superficies de sistemas micro o nano heterogéneos^{3,4}.

Cuando se excita la benzofenona (BP) en la banda (n, π^*) se observa fosforescencia con un alto rendimiento cuántico, la irradiación de soluciones de BP en acetonitrilo o acetonitrilo-agua saturadas en Ar conduce al correspondiente estado triplete.

Se realizaron experiencias de fosforescencia resuelta en el tiempo para estudiar el decaimiento del triplete de la benzofenona en presencia y ausencia de nanopartículas.

Estudios del decaimiento de los estados triplete de la benzofenona en presencia de nanopartículas

Se utilizaron suspensiones de nanopartículas funcionalizadas en mezclas acetonitrilo: buffer fosfato como quenchers de la fosforescencia de la benzofenona en experimentos resueltos en el tiempo con longitudes de onda de excitación de 266 y 337 nm.

Experimentos en presencia de diferentes cantidades de nanopartículas muestran que la velocidad de decaimiento del triplete de la BP (BP*), aumenta con la concentración de nanopartículas. En las Figuras 4.1 y 4.2 se comparan los decaimientos para suspensiones de NP2 y NP3 de distintas concentraciones en presencia de BP, en acetonitrilo: buffer fosfato 1:1.

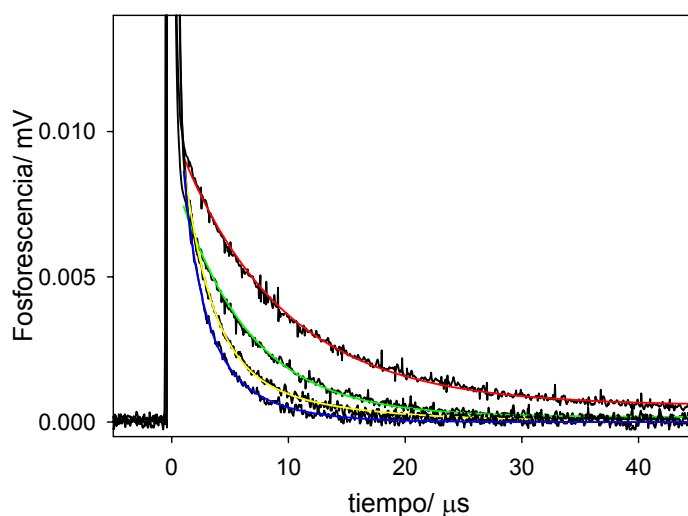


Figura 4.1: Fosforescencia resuelta en el tiempo obtenida para soluciones de BP en presencia de distintas cantidades de NP2: 0; 0,2 gL^{-1} ; 0,8 gL^{-1} ; 1,0 gL^{-1} Las líneas de color muestran el ajuste realizado con la ec. 4.1 sobre los datos experimentales.

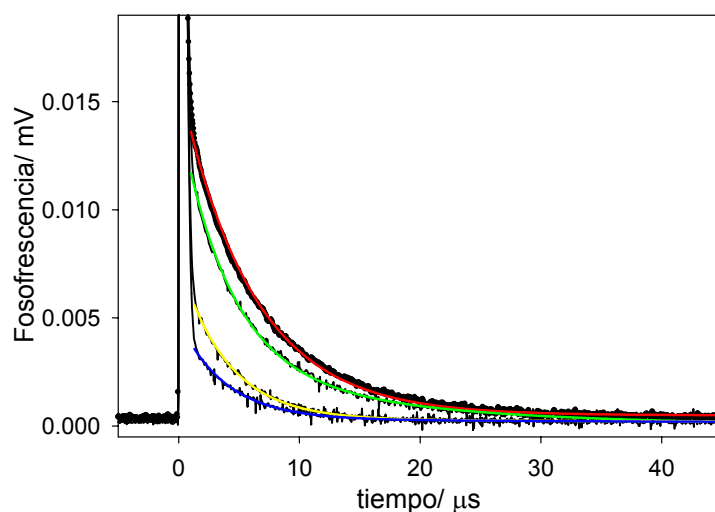


Figura 4.2: Fosforescencia resuelta en el tiempo obtenida para soluciones de BP en presencia de distintas cantidades de NP3: 0; 0,2 gL⁻¹; 0,6 gL⁻¹; 0,8 gL⁻¹. Las líneas de color muestran el ajuste realizado con la ec. 4.1 sobre los datos experimentales.

Se observa que los decaimientos de BP* tienen un comportamiento monoexponencial en ausencia de nanopartículas. Sin embargo, cuando al sistema en estudio se le adicionan nanopartículas, los decaimientos de fosforescencia son biexponenciales, se ajustan según la ecuación 4.1.

$$I(t) = a_F \exp(-k_F t) + a_S \exp(-k_S t) \quad \text{ec. 4.1}$$

Donde k_F y k_S representan los componentes rápido y lento del decaimiento biexponencial, a_F y a_S son los coeficientes pre-exponenciales.

La relajación de estados electrónicos excitados de moléculas orgánicas adsorbidas en polvos presenta una cinética compleja debido a la naturaleza heterogénea de los sitios de adsorción⁵. Muchas veces estos decaimientos pueden ser ajustados con funciones biexponenciales o triexponenciales sin que este tipo de análisis presente significado físico. En estos casos el análisis de distribución de tiempos de vida es la mejor forma de tratar los datos⁵. Por esta razón, se realizó este

tipo de análisis a nuestros datos de fosforescencia encontrándose que el ajuste biexponencial es adecuado para este caso (ver Apéndice). Para otros sistemas que involucren reacciones de radicales en interfaces solvente/ nanopartícula también el ajuste biexponencial de los datos presentó significado físico.^{4,6}

Dado que las nanopartículas desnudas no reaccionan con BP*⁴, el quenching de fosforescencia por las nanopartículas debe ser por reacción con los grupos orgánicos unidos a las superficie de las mismas⁷.

Shield and Harris⁴ investigaron el quenching de BP* por un sustrato similar, nanopartículas comerciales de sílice con grupos metilo unidos covalentemente a los átomos de silicio en suspensiones de acetonitrilo: agua, observando decaimientos de fosforescencia biexponenciales.

Para determinar las constantes de quenching de BP* por las distintas nanopartículas, se graficaron los componentes rápido y lento del decaimiento exponencial, k_F y k_S , respectivamente, obtenidos de las dispersiones con diferentes concentraciones de nanopartículas versus la concentración de nanopartículas, expresada en g L^{-1} . En la Figura 4.3 se puede observar que los gráficos de Stern-Volmer convergen al mismo punto, como se espera por el decaimiento monoexponencial de BP* observado en ausencia de nanopartículas.

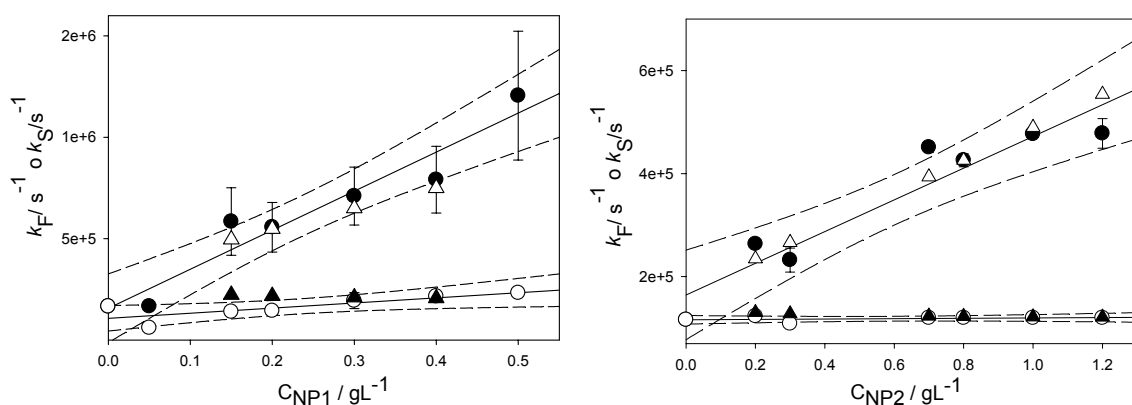


Figura 4.3: Constantes k_F (●) y k_S (○) vs. C_{NP} obtenidas por irradiación de soluciones $1,0 \times 10^{-4}$ M de BP en acetonitrilo: buffer fosfato 1:1. Los triángulos representan los valores de k_F y k_S obtenidos por simulaciones con computadora. Las líneas llenas representan las regresiones lineales y las líneas cortadas los intervalos de confianza del 95% obtenidos con los datos experimentales.

Las constantes bimoleculares de quenching para los componentes rápido y lento del decaimiento biexponencial (k^{QF} y k^{QS} , respectivamente), que se obtienen de las pendientes de gráficos similares a los mostrados en la Figura 4.3 para las distintas nanopartículas, se muestran en la Tabla 4.1.

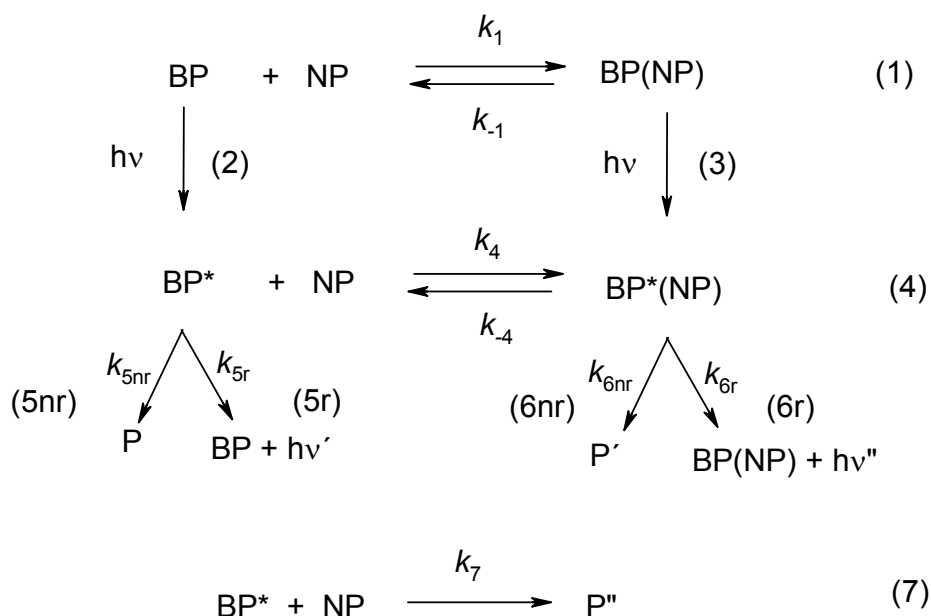
Muestra	$k^{QF} (s^{-1}g^{-1}L)$	$k^{QS} (s^{-1}g^{-1}L)$
NP1	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^6$	$(2,5 \pm 1) \times 10^5$
NP2	$(3,1 \pm 0,5) \times 10^5$	(*)
NP3	$(4,1 \pm 1,7) \times 10^5$	$(4,8 \pm 1,6) \times 10^4$
NP4	$(2,2 \pm 1,2) \times 10^5$	(*)

Tabla 4.1: Constantes bimoleculares de quenching para los componentes rápido y lento del decaimiento biexponencial para las distintas nanopartículas. (*) Se obtuvo de dentro del error experimental un valor constante $k_S = 1,2 \times 10^5 s^{-1}$, independiente de la concentración de nanopartículas.

Para todas las muestras de nanopartículas se encontró que la amplitud de los decaimientos de fosforescencia depende de la concentración de sílice coloidal en el medio, aumentando al incrementarse la concentración de nanopartículas derivatizadas.

Teniendo en cuenta los resultados de la Figura 4.3 se propone el mecanismo mostrado por las reacciones (1) - (7) del Esquema 4.1.

Esquema 4.1



En este mecanismo el proceso (1) corresponde a la adsorción reversible de la BP en estado fundamental sobre las nanopartículas (NP) para dar BP(NP). Las reacciones (2) y (3) representan la absorción de luz seguidos por los procesos de entrecruzamiento de sistemas para dar los estados tripletes de la BP libre y adsorbida, BP* y BP*(NP), respectivamente. La reacción (4) muestra el proceso de adsorción reversible del estado triplete; los procesos (5) y (6) muestran los decaimientos radiativo (r) y no radiativo (nr) de primer orden de la BP* y BP*(NP), respectivamente. La reacción de quenching (7) tiene lugar cuando BP* colisiona con una NP con una configuración geométrica favorable para que se produzca reacción química. P, P' y P'' son los productos de las reacciones (5nr), (6nr) y (7), respectivamente.

La resolución de este mecanismo conduce a decaimientos biexponenciales para BP* y BP*(NP) (ecuaciones 4.2 y 4.3), con las constantes aparentes k_F' y k_S' dadas por la ecuación 4.4⁸.

$$[BP^*] = c_F \times \exp(-k_F' \times t) + c_S \times \exp(-k_S' \times t) \quad \text{ec. 4.2}$$

$$[BP^*(NP)] = d_F \times \exp(-k_F' \times t) + d_S \times \exp(-k_S' \times t) \quad \text{ec. 4.3}$$

c_F y c_S son los coeficientes pre-exponenciales del decaimiento biexponencial de la BP*, d_F y d_S representan los coeficientes pre-exponenciales del decaimiento biexponencial de la BP*(NP).

$$k_{F,S}' = \frac{1}{2} \left\{ (X + Y) \pm \left[(X - Y)^2 + 4k_4k_{-4}[NP] \right]^{1/2} \right\} \quad \text{ec. 4.4}$$

Con $X = k_5 + (k_6 + k_7) [NP]$ e $Y = k_{-4} + k_6$. La emisión total I_{Ph} está dada por la ecuación 4.5, que predice decaimientos biexponenciales con constantes aparentes k_F' y k_S' . Donde κ es una constante de proporcionalidad.

$$I_{Ph} = \kappa \times (k_{5r} \times [BP^*] + k_{6r} \times [BP^*(NP)]) \quad \text{ec. 4.5}$$

A fin de encontrar evidencias a favor del mecanismo propuesto, se realizaron simulaciones con computadora. Las constantes empleadas para las simulaciones fueron estimadas de las pendientes y ordenadas al origen de los gráficos de $k_F + k_S$ y $k_F - k_S$ vs. $[NP]$. Las simulaciones de los experimentos con concentración constante de BP y en presencia de diferentes cantidades de NP se muestran en la Figura 4.3. Las constantes de velocidad empleadas se muestran en la Tabla 4.2. La reacción (1) se supuso en equilibrio con constantes de equilibrio K_1 del orden de 10^4 - 10^5 teniendo en cuenta los valores publicados para las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa de la adsorción reversible de moléculas neutras sobre sílice⁹. De acuerdo con el mecanismo, las concentraciones de BP* y BP*(NP) pueden ajustarse a decaimientos biexponenciales, como se muestra en la Figura 4.4 y las constantes aparentes obtenidas k_F y k_S se muestran también en la Figura 4.3. La coincidencia

entre las constantes aparentes obtenidas por el ajuste de los decaimientos de fosforescencia y las obtenidas por la simulación de la concentraciones de BP* y BP*(NP) avalan el mecanismo propuesto.

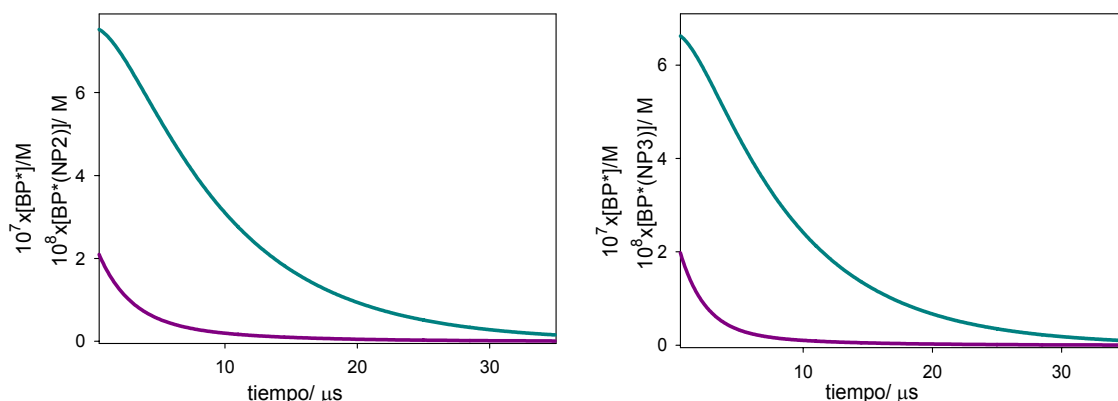


Figura 4.4: Decaimientos de la BP* (línea inferior) y BP*(NP) (línea superior) obtenidas de las simulaciones con computadora para una concentración 3×10^{-6} M de NP2; $2,67 \times 10^{-6}$ M de NP3 y $2,5 \times 10^{-7}$ M de BP*.

En la Tabla 4.2 se muestran las constantes de velocidad empleadas en las simulaciones de los datos experimentales obtenidos con las distintas nanopartículas.

	NP1	NP2	NP3	NP4
k_4	$9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_{-4}^{(a)}$	$1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
$k_5^{(b)}$	$2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
$k_6^{(c)}$	$1,8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
k_7	$9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Tabla 4.2: Constantes de velocidad empleadas para las simulaciones de los datos experimentales. ^(a) Simulación de los datos experimentales con k_{-4} en el rango 1×10^5 - $2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. ^(b) Coincidente con el decaimiento de primer orden medido de BP* en ausencia de NP. ^(c) El uso de valores similares para k_5 y k_6 está avalado por la

similitud de la cinética de la BP* en solución, en matrices sólidas y en superficie de sílice¹⁰.

De acuerdo con el mecanismo propuesto, se espera que la concentración inicial de BP* disminuya y que aumente la de BP*(NP) cuando aumenta la concentración de nanopartículas. Así, para que la emisión total observada, dada por la ecuación 4.5, aumente cuando aumenta [NP], k_{6r} debe ser mayor que k_{5r} . De las ecuaciones 4.2, 4.3 y 4.5, la emisión a $t = 0$, I_{Ph}^0 , está dada por la ecuación 4.6.

$$I_0^{Ph} = \kappa \times (k_{5r} \times c_F + k_{6r} \times d_F) + \kappa \times (k_{5r} \times c_S + k_{6r} \times d_S) \quad \text{ec. 4.6}$$

El primer y segundo paréntesis en la ecuación 4.6 corresponden a los coeficientes a_F y a_S de la ecuación 4.1, respectivamente. Las simulaciones muestran que d_S aumenta fuertemente y c_S disminuye levemente cuando aumenta [NP], en concordancia con el aumento observado de a_S con la concentración de NP, como se muestra en la Figura 4.5. Pero, el programa también predice una disminución de c_F y d_F con el aumento de [NP], y por esto una disminución de a_F con la concentración de NP, opuesto al comportamiento mostrado en la Figura 4.5. Debemos tener en cuenta que aunque el entorno sensed por la BP adsorbida no se espera que sea muy sensible a [NP], a concentraciones altas de nanopartículas, donde se favorece la formación de grandes agregados hidrofóbicos, como puede observarse en las fotografías obtenidas por TEM (ver Capítulo 3), el contenido de agua en el seno del solvente debe aumentar y así k_{5r} dependerá de [NP]. De hecho, los experimentos de fosforescencia resuelta en el tiempo realizados a $\lambda^{exc} = 266$ nm con soluciones de agua: acetonitrilo a concentración constante de BP en ausencia de NP, muestran un aumento de I_{Ph}^0 con cantidades crecientes de agua en las muestras (ver Apéndice), de acuerdo con el aumento esperado de k_{5r} con la concentración de nanopartículas.

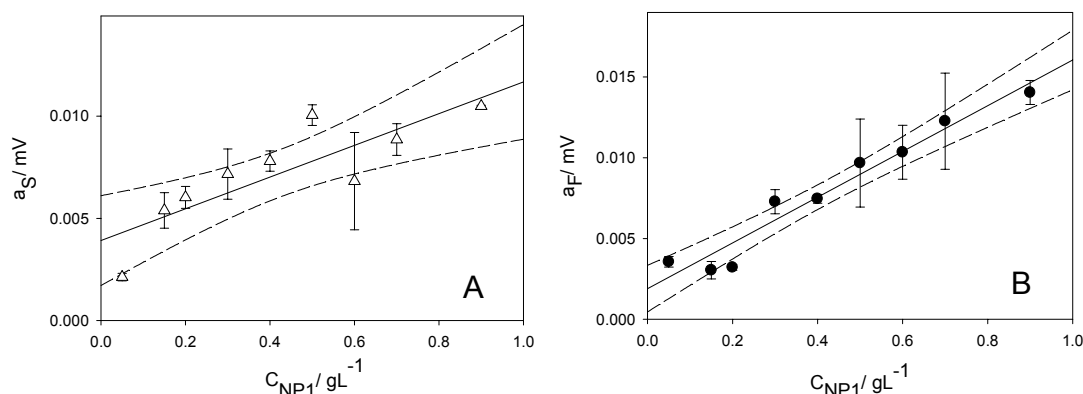


Figura 4.5: **A:** Gráfico de a_S vs. C_{NP1} en gL^{-1} . **B:** Gráfico de a_F vs. C_{NP1} en gL^{-1} . Las barras de error muestran las desviaciones standard. Las líneas llenas representan las regresiones lineales y las líneas cortadas los intervalos de confianza del 95% obtenidos con los datos experimentales.

Para analizar el espectro de las especies que emiten se obtuvieron señales por excitación con láser ($\lambda^{exc} = 266$ nm) de suspensiones nanopartículas en 1:1 acetonitrilo: buffer fosfato saturadas en Ar a diferentes longitudes de onda en el rango de 340 a 600 nm. Todas las señales pueden ser ajustadas con la ecuación 4.1 y se espera que BP^* y $BP^*(NP)$ emitan en la misma región. Para la muestra NP1 se aplicó un análisis de regresión bilineal¹¹ a la matriz experimental de emisión para obtener información de los espectros individuales de las especies que emiten. El análisis muestra que la emisión a todas las longitudes de onda puede ser expresada como una combinación lineal de dos espectros. Uno de ellos fue coincidente con el obtenido en ausencia de NP en idénticas condiciones y, entonces, asignado a la fosforescencia de BP^* . El otro (ver Figura 4.6) con diferente forma puede se asigna a la fosforescencia de $BP^*(NP)$. El ensanchamiento observado en el espectro de emisión de BP^* comparado con el de $BP^*(NP)$ sugiere una mayor flexibilidad en la primera, debido a la menor movilidad de $BP^*(NP)$, como se observa en los espectros de absorción y emisión de otros sistemas¹².

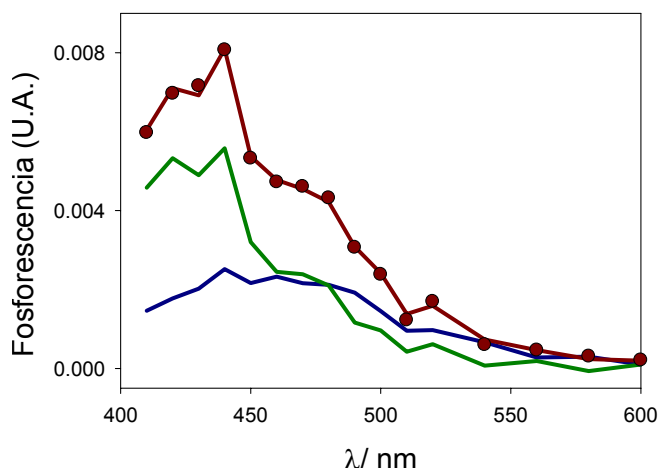


Figura 4.6: Espectro de fosforescencia de la muestra NP1 obtenido a $1,3 \mu\text{s}$ luego del pulso del láser de 266 nm (línea roja y círculos), contribución al espectro de fosforescencia de $\text{BP}^*(\text{NP})$ (línea verde) y de BP^* (línea azul).

El estado triplete de la benzofenona es capaz de abstraer átomos de H del acetonitrilo y de los grupos orgánicos de las nanopartículas para dar el radical difenilquetilo¹³, que se discutirá con los estudios de láser flash fotólisis. La detección de la emisión del radical difenilquetilo de muestras sólidas de benzofenona adsorbida sobre distintas sílices de fase reversa con láser de pulso de nanosegundo y purgadas con argón, fue publicado en literatura¹⁴. Sin embargo, no se observa a temperatura ambiente una contribución en la emisión centrada alrededor de 575 nm, esto muestra que la luminiscencia de este radical es despreciable.

Espectros de fosforescencia de la benzofenona a 77 K

Se realizaron espectros de fosforescencia de la benzofenona a 77 K. Se observa que los cambios en la forma del espectro a temperatura ambiente están de acuerdo con el espectro de emisión de la BP tomado a 77 K, temperatura a la cual los procesos de adsorción se ven favorecidos.

En el espectro de emisión de BP ($\lambda^{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$) adsorbida sobre NP1 a 77 K se observa un patrón de la estructura vibracional con un máximo a 441 nm, como se

muestra en la Figura 4.7. El espaciado entre las bandas vibracionales en el espectro de fosforescencia es aproximadamente de 1600 cm^{-1} . La energía del triplete de $\text{BP}^*(\text{NP})$ para las partículas NP1, $E_{\text{T}}[\text{BP}^*(\text{NP1})]$, evaluada con la banda 0-0 del espectro de emisión (413 nm) es 290 kJ mol^{-1} , muy similar al valor determinado aquí para la benzofenona libre, $E_{\text{T}}[\text{BP}^*] = (281 \pm 1)\text{ kJ mol}^{-1}$, y publicado para benzofenona y sus derivados¹⁵. En base al espaciado entre bandas, el triplete de menor energía de $\text{BP}^*(\text{NP1})$ se asigna a un estado triplete $n\pi^*$ ¹⁵, a la BP libre. La estructura vibracional fina debida al stretching del enlace C=O de la BP está ausente a temperatura ambiente.

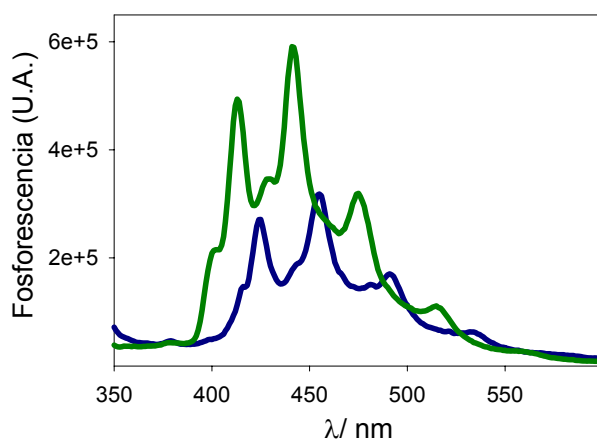


Figura 4.7: Espectro de fosforescencia de la BP obtenido a 77 K, en suspensión de NP1 de $0,9\text{ gL}^{-1}$ (línea verde) y en ausencia de nanopartículas (línea azul).

En el Apéndice se muestran los espectros de excitación y emisión de la benzofenona a 77 K en presencia de NP1.

Los picos de emisión y excitación son similares a los obtenidos cuando BP está adsorbida en la superficie de grupos OH de óxidos sin ningún sitio fuertemente ácido como SiO_2 y Vycor glass (PVG, mayor composición: SiO_2 97% y B_2O_3 3%) por

enlace de hidrógeno. En estos sistemas, el pico de fosforescencia de BP se observa alrededor de 430 nm con un pico de excitación alrededor de 330 nm².

A partir del Esquema 4.1 puede calcularse el valor de la energía de triplete de la BP adsorbida sobre NP1, $E_T[\text{BP}^*(\text{NP1})]$ como $-\Delta G_4^0 + E_T[\text{BP}^*] + \Delta G_1^0$. Tomando $\Delta G_1^0 = -RT \ln K_1$, con $K_1 = 10^4$ (el valor usado para la simulación de los datos de NP1), $\Delta G_1^0 = (-22,8 \pm 2) \text{ kJmol}^{-1}$ y $\Delta G_4^0 = -RT \ln (k_4/k_{-4}) = (-28 \pm 2) \text{ kJmol}^{-1}$. El cálculo da $E_T[\text{BP}^*(\text{NP1})] = (286 \pm 3) \text{ kJmol}^{-1}$ en excelente acuerdo con el valor determinado a partir de los datos de fosforescencia a 77 K (290 kJmol^{-1}). Esta concordancia avala el mecanismo propuesto.

Cálculo de la constante difusional para las reacciones de BP* con nanopartículas

Los valores de k_4 y k_7 (ver Tabla 4.2) están en el orden de $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Para que estos procesos tengan lugar es necesaria la difusión mutua entre especies en solución (BP^*) y las nanopartículas, por lo que sus constantes de velocidad deberían ser menores o iguales a las controladas por difusión.

La constante de velocidad de la reacción elemental entre un reactivo A en solución y un reactivo B inmovilizado en la superficie de una partícula esférica S, se deriva de la ecuación de Smoluchowski^{16,17,18}, ecuación 4.7.

$$k_{A,B} = \frac{4\pi N_{AV} R_{A+S} D_{A+S}}{1000} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{ec. 4.7}$$

Donde N_{AV} es el Número de Avogadro, R_{A+S} es la suma de los radios de la especie A y de la partícula S, D_{A+S} es el coeficiente de difusión mutua dado por la suma de $D_A + D_S$. El factor de Arrhenius, $\exp(-E_a / kT)$, corregido por la fracción de colisiones que no resultan en reacción.

Para las reacciones de BP* con las nanopartículas empleadas en este trabajo de tesis, la difusión de las nanopartículas es mucho más lenta que la de BP* y por lo tanto, $D_{A+S} \approx D_A = 1,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, el coeficiente de difusión del estado fundamental de BP en etanol¹⁹. El radio promedio de las partículas (3,5 nm) es mucho mayor que el tamaño de la molécula de BP (0,37 nm)¹⁹, de forma tal que R_{A+S} está dado prácticamente por el radio de las nanopartículas. Los experimentos de TEM muestran la agregación de las nanopartículas (ver Capítulo 3), y por lo tanto en promedio $R_{A+S} \geq R_S = 3,5 \times 10^{-7} \text{ cm}$ y el factor pre-exponencial, es decir el valor de la constante de velocidad controlada por difusión para estas reacciones es $k_{dif} \geq 3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, de acuerdo con los valores encontrados para las constantes k_4 y k_7 (ver Tabla 4.2).

4.2. Láser flash fotólisis

Estudios previos de la absorción T-T en sílice de fase reversa¹ y otros soportes sólidos sólidos²⁰ muestran que la fotoquímica de la benzofenona depende de la longitud de onda de excitación. Tanto la fosforescencia de la benzofenona como el espectro de absorción T-T es afectado por el entorno molecular, por ello la benzofenona es útil para actuar como sonda molecular en el estudio de las propiedades de superficie.

Para investigar con detalle el mecanismo de reacción entre las especies generadas fotoquímicamente por excitación de la BP en suspensiones de nanopartículas modificadas, se realizaron experimentos de láser flash-fotólisis (LFP) a $\lambda^{\text{exc}} = 266$ nm de BP en ausencia y presencia de nanopartículas derivatizadas suspendidas en acetonitrilo: buffer fosfato.

Formación de radical difenilquetilo a partir de los estados triplete de la benzofenona

Los experimentos de láser flash fotólisis fueron realizados con soluciones de benzofenona saturadas con Ar. Las señales de absorción obtenidas para los experimentos de fotólisis de BP, en ausencia de nanopartículas, inmediatamente después del pulso del laser muestran un espectro con máximos alrededor de 530 nm y de 330 nm, como se muestra en la Figura 4.8, que corresponden a las bandas de absorción $T1 \rightarrow T2$ y $T1 \rightarrow T3$ de esta cetona, respectivamente²¹. Los cambios de absorbancia (ΔA) pueden ajustarse bien con la ecuación 4.8.

$$\Delta A = \Delta A_0 \exp(-k_{ap}(\lambda) \times t) + C(\lambda) \quad \text{ec. 4.8}$$

ΔA_0 es el cambio de absorbancia inicial, $k_{ap}(\lambda)$ es la constante de decaimiento aparente, el término $C(\lambda)$ tiene en cuenta la absorbancia de las especies formadas por el decaimiento del triplete de la benzofenona.

El hecho de que $k_{ap}(\lambda)$ sea una función de la longitud de onda de observación hace que el decaimiento de la banda a 520 nm sea más rápido que el de la banda centrada a 320 nm, como se observa en la Figura 4.8. Este comportamiento indica la contribución de más de una especie a los perfiles de absorbancia experimentales. Como la BP* es capaz de abstraer átomos de H del acetonitrilo para dar el radical difenilquetilo (DPK)⁷, por lo menos BP* y DPK deben contribuir a las señales. Otras especies podrían contribuir a las señales de LFP, como el aducto de benzofenona ($\lambda^{\max} = 390$ nm), que se forma por reacción del radical catión de la BP con agua, producto de la fotoionización UV²² o el radical benzoilo²³.

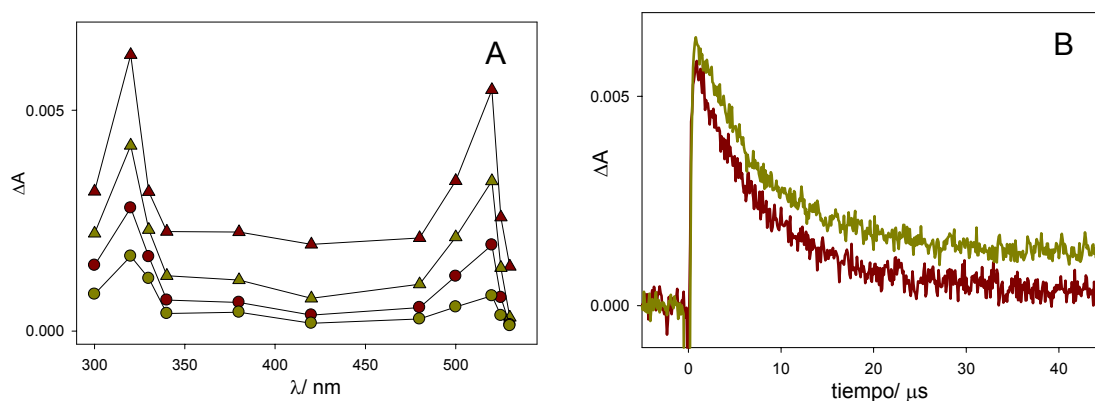


Figura 4.8: **A:** Espectros de absorción a distintos tiempos para una solución de BP (4×10^{-5} M) saturada en Ar a: 0 μ s (\blacktriangle); 10 μ s (\blacktriangle); 20 μ s (\bullet); y 40 μ s (\bullet). **B:** Trazas obtenidas a 320 nm (—) y 520 nm (—).

Para obtener información de la cinética y los espectros de las especies que absorben se realizó un análisis de regresión bilineal de los datos experimentales¹¹. El análisis muestra que la absorción a todas las longitudes de onda puede ser expresada como una combinación lineal de dos espectros. Uno de ellos coincide con el publicado para el espectro de absorción T-T de la BP y el otro es el esperado para el DPK^{1,7}. El programa muestra que el DPK se genera a partir de BP* y que la contribución de otras especies es despreciable, el radical DPK decae en una escala de tiempo más larga en estas condiciones experimentales. Los coeficientes de absorción obtenidos mediante el análisis de regresión bilineal y los perfiles cinéticos para el triplete de la BP y DPK se muestran en la Figura 4.9.

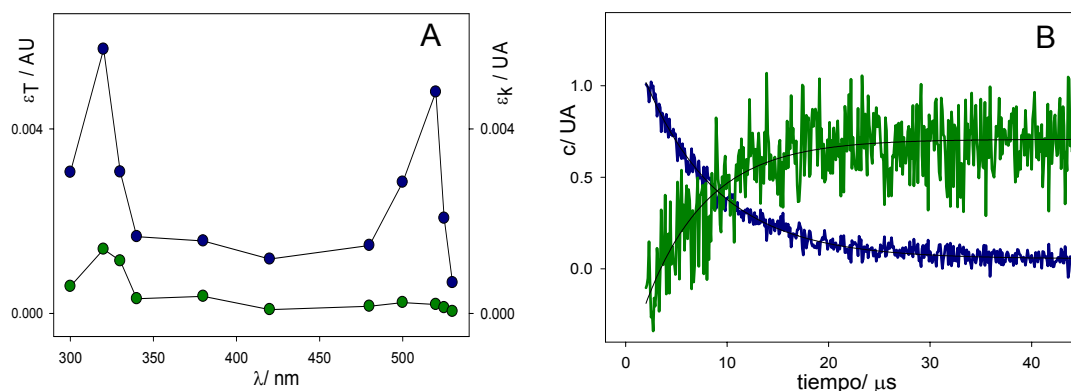


Figura 4.9: **A:** Coeficientes de absorción obtenidos mediante el análisis de regresión bilineal con los datos experimentales mostrados en la Figura 4.8, para el triplete de la BP (●) y para DPK (●). **B:** Perfiles cinéticos para el triplete de la BP (—) y DPK (—), obtenidos con el programa bilineal.

Formación del radical difenilquetilo a partir de los estados triplete de la benzofenona en presencia de NP1

Se realizaron experimentos de láser flash fotólisis utilizando suspensiones saturadas con Ar de NP1 en presencia de BP (4×10^{-5} M).

Las señales de absorción obtenidas en estos experimentos (ver Figura 4.10A) también pueden ajustarse con la ecuación 4.8. Los espectros de absorción tomados a diferentes tiempos luego del pulso del láser se muestran en la Figura 4.10B.

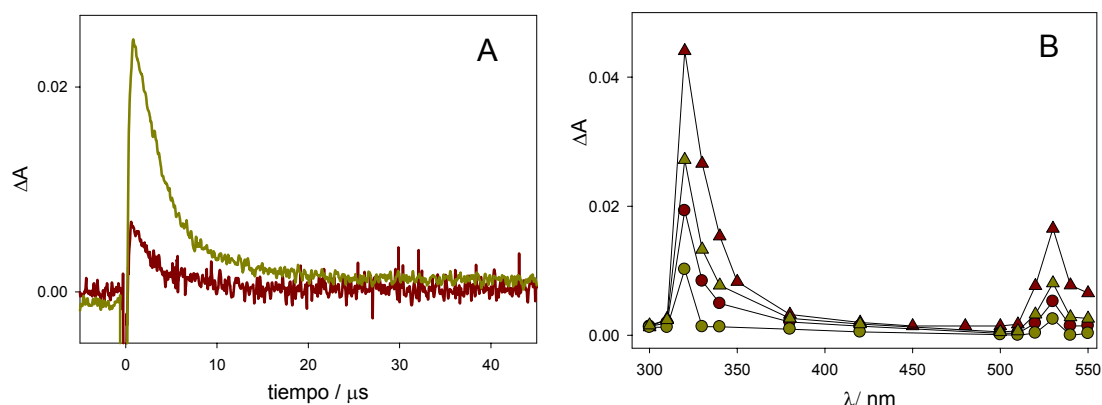


Figura 4.10: **A:** Trazas obtenidas a 320 nm (—) y 520 nm (—). **B:** Espectros de absorción a distintos tiempos luego del pulso del láser para una suspensión de NP1 ($0,4 \text{ gL}^{-1}$) saturada en Ar, en presencia de BP ($4 \times 10^{-5} \text{ M}$) a: 0 μs (\blacktriangle); 3 μs (\blacktriangle); 5 μs (\bullet); y 40 μs (\bullet).

Como ya se explicó en los experimentos de fosforescencia resuelta en el tiempo, se descarta la formación del radical DPK en un tiempo igual o menor a la duración del pulso del láser. Además, se ha reportado en literatura que la excitación de la BP con radiación de 266 nm en fase sólida conduce a la formación del radical benzoilo²³.

Para investigar si otras especies diferentes del estado triplete de BP y el radical DPK (ambas en solución y adsorbidas) contribuyen a las señales de absorción se utilizó el programa bilineal junto con el mecanismo mostrado en el Esquema 4.1. El análisis con dos especies muestra que una de ellas se forma inmediatamente luego del pulso del láser y su decaimiento se puede ajustar bien con una función biexponencial. La segunda especie se forma con una velocidad idéntica al decaimiento de las especies anteriores, como se muestra en la Figura 4.11. Este resultado concuerda con el estudiado para el decaimiento biexponencial de la fosforescencia de BP en suspensiones de acetonitrilo: buffer fosfato²⁴. La resolución del mecanismo descrito en el Esquema 4.1 conduce a decaimientos biexponenciales tanto para la BP* libre como adsorbida. De esta manera, la primera

especie debe tener la contribución del estado triplete. Tanto el radical DPK libre como el adsorbido contribuyen a la segunda especie^{1,7}, ya que se forma por el decaimiento de las especies anteriores. Los resultados muestran que la contribución de otras especies, como el aducto del radical OH²² o los radicales benzoilo²³ a las señales de láser flash fotólisis es despreciable.

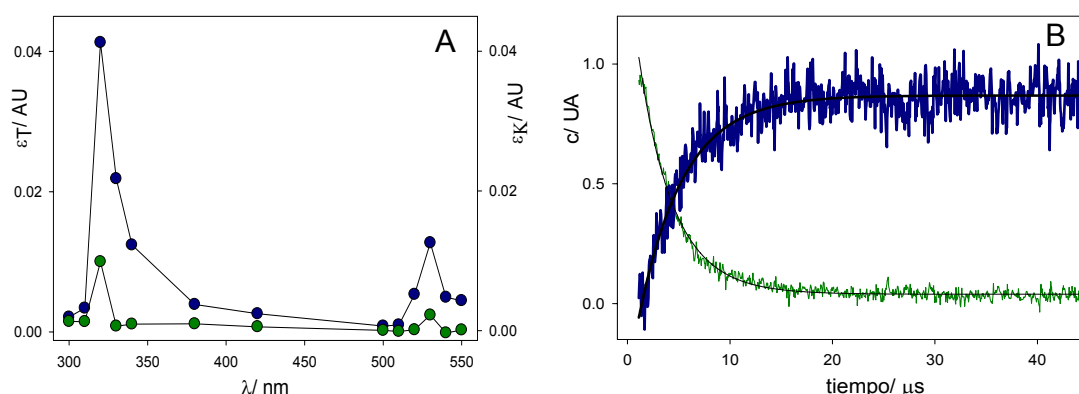


Figura 4.11: A: Coeficientes de absorción obtenidos mediante el análisis de regresión bilineal con los datos experimentales para BP* (●) y DPK (●). **B:** Perfiles cinéticos para las dos especies obtenidos con el análisis de regresión bilineal.

El programa bilineal permite comparar a cada longitud de onda la traza experimental con la calculada. A todas las longitudes de onda se obtuvieron muy buenos ajustes de las trazas experimentales con las calculadas, tal como se muestra en la Figura 4.12 para dos longitudes de onda. En la Figura 4.12 también se muestran los correspondientes residuos y gráficos de paridad ($\Delta A_{calculada}$ vs. $\Delta A_{experimental}$) para ambas longitudes de onda.

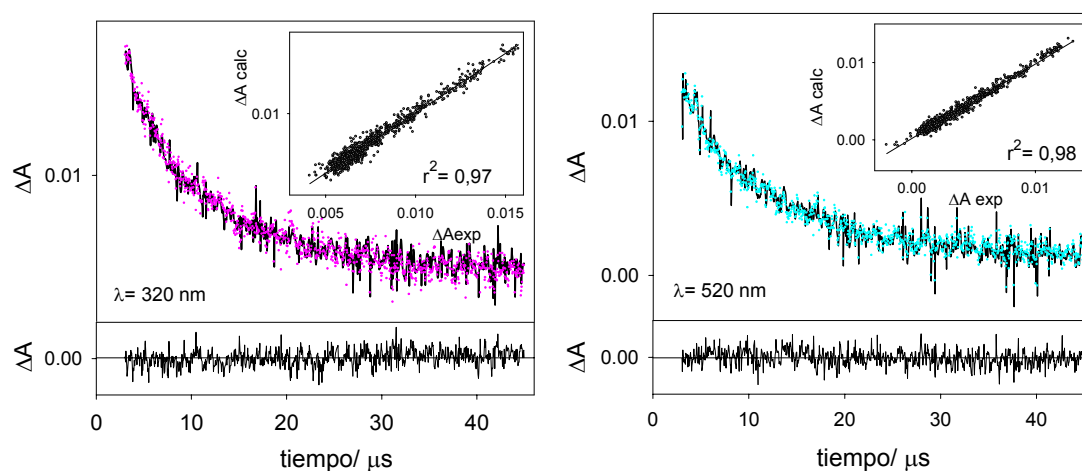
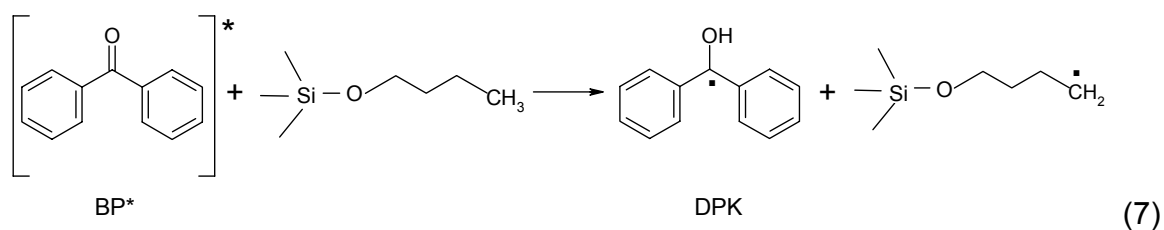


Figura 4.12: Trazas experimentales (líneas) y calculadas (círculos) obtenidas a distintas longitudes de onda para suspensiones de NP1 $0,4 \text{ gL}^{-1}$. Los correspondientes residuos y gráficos de paridad se muestran abajo y en los recuadros, respectivamente. Las rectas en los gráficos de paridad fueron obtenidas por análisis de regresión lineal.

Estos resultados indican que en presencia de NP1 la reacción (7) del Esquema 4.1 puede escribirse como:



Como la absorción UV de los radicales alquilo tiene lugar por debajo de 270 nm ²⁵ la alta absorbancia de nuestras suspensiones coloidales por debajo de 300 nm impide la detección de la absorción del radical alquilo covalentemente ligado a las NP1, uno de cuyos isómeros se muestra como producto de la reacción (7).

Formación de radicales bencilo sobre la superficie de NP2

Se realizaron experimentos de láser flash fotólisis utilizando suspensiones de NP2 en presencia de benzofenona (4×10^{-5} M), saturadas con Ar.

En la Figura 4.13 se muestran los perfiles de absorbancia obtenidos mediante experimentos de láser flash fotólisis a 320 nm, para una solución de BP y suspensiones de NP2, en mezcla acetonitrilo: buffer fosfato 1:1. Las señales de absorción obtenidas pueden ajustarse con la ecuación 4.8; los ajustes también se muestran en la Figura 4.13.

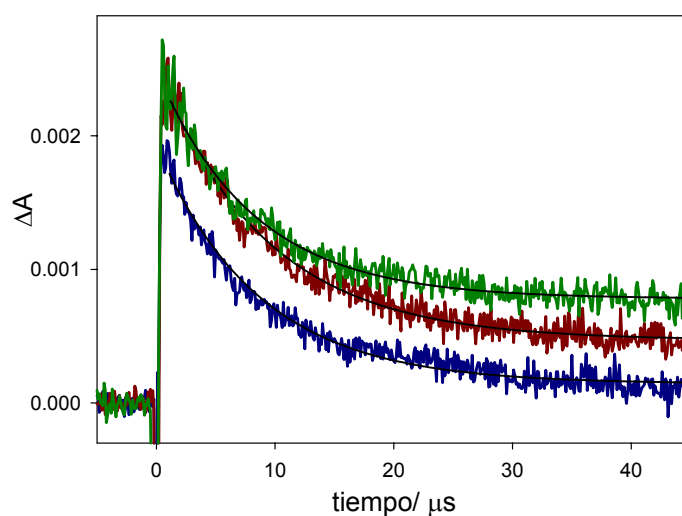


Figura 4.13: Perfiles de absorbancia a 320 nm, en mezcla acetonitrilo: buffer fosfato, obtenidos mediante experimentos de láser flash fotólisis para: solución de BP (—); suspensión 0,2 gL⁻¹ de NP2 (—); y suspensión 0,8 gL⁻¹ de NP2 (—). Las líneas negras muestran el ajuste de primer orden.

En la Figura 4.14 se muestran los espectros de absorción tomados a diferentes tiempos luego del pulso del láser para una suspensión $0,2 \text{ gL}^{-1}$ de NP2 en presencia de BP.

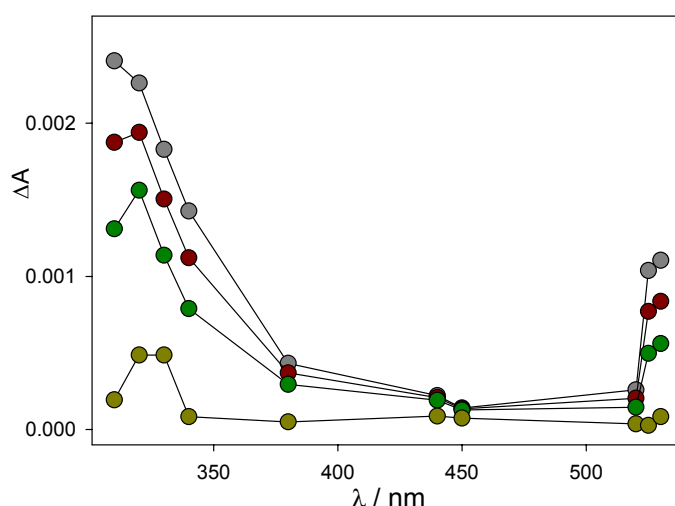


Figura 4.14: Espectros de absorción a distintos tiempos luego del pulso del láser para una suspensión $0,2 \text{ gL}^{-1}$ de NP2 saturada en Ar en presencia de BP ($4 \times 10^{-5} \text{ M}$) a: 0 μs ; 2 μs ; 5 μs y 45 μs , de arriba hacia abajo.

Para obtener información de la cinética y espectros de las especies que absorben se realizó un análisis de regresión bilineal con los datos experimentales¹¹. El análisis muestra que la absorción a todas las longitudes de onda puede ser expresada como una combinación lineal de 3 espectros.

En la Figura 4.15 se comparan la traza experimental con la calculada por el programa bilineal para una suspensión de NP2 $0,2 \text{ gL}^{-1}$ a 320 nm, también se muestran los correspondientes gráficos de paridad ($\Delta A_{\text{calculada}}$ vs. $\Delta A_{\text{experimental}}$).

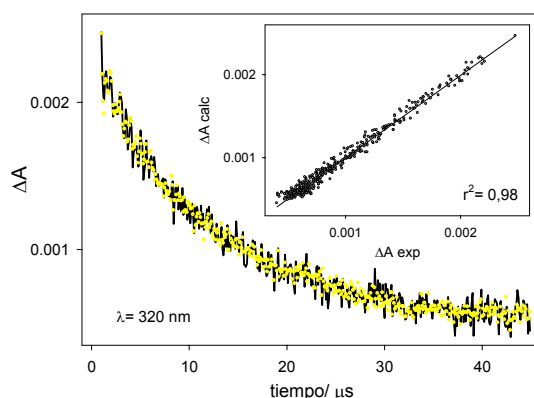


Figura 4.15: Trazas experimental (línea) y calculada (círculos) obtenidas a 320 nm para suspensiones de NP2 $0,2 \text{ gL}^{-1}$. Recuadro: Gráficos de paridad. La recta fue obtenida por un análisis de regresión lineal.

En la Figura 4.16 se muestran los perfiles cinéticos para las tres especies junto a los espectros de absorción obtenidos mediante el análisis de regresión bilineal de los datos experimentales.

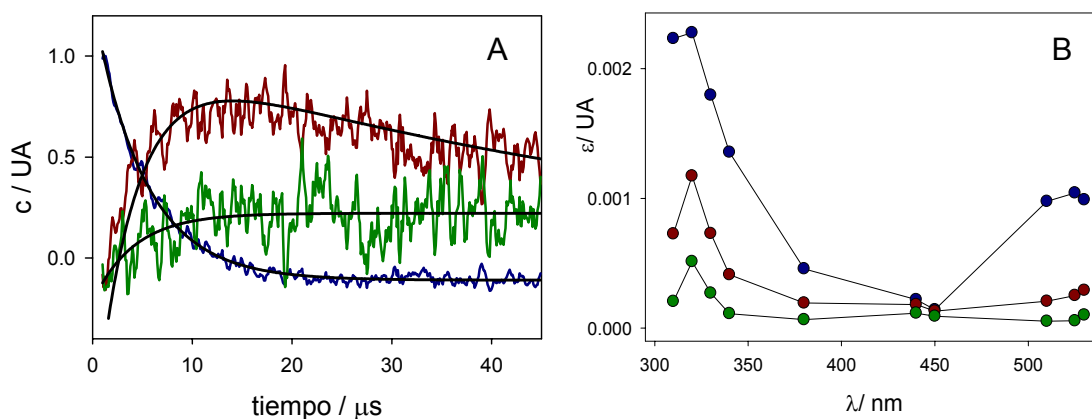
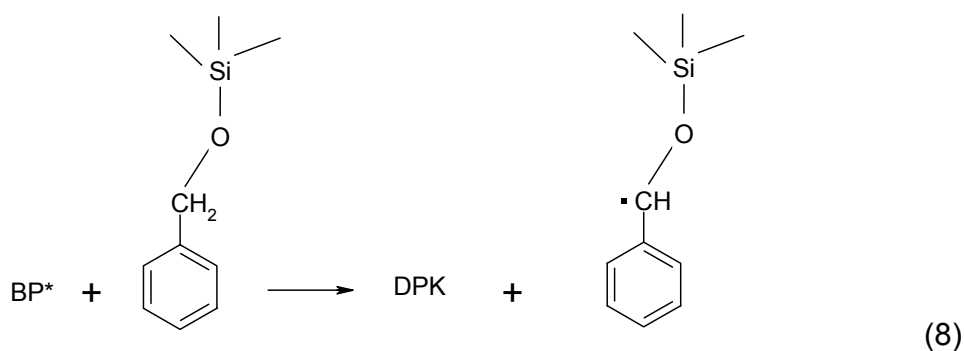


Figura 4.16: **A:** Perfiles cinéticos para las tres especies obtenidos con el análisis de regresión bilineal, triplete de la BP (—); DPK (—); y radical bencilo (—). **B:** Espectros de absorción obtenidos mediante el análisis de regresión bilineal de los datos experimentales.

Uno de los 3 espectros obtenidos (puntos azules en la Figura 4.16B) que decae rápidamente (ver curva azul en la Figura 4.16A) es coincidente con el publicado para el espectro de absorción T-T de la BP^{1,7}. El análisis bilineal muestra que una de las especies que se forma por el decaimiento de BP* y que decae parcialmente en la ventana de tiempo del experimento (ver curva roja en la Figura 4.16A) tiene un espectro de absorción coincidente con el del DPK (puntos rojos en la Figura 4.16B), por lo que lo asignamos a este radical.

El otro radical que se forma también a partir del decaimiento de BP* y cuya absorción permanece estable luego de 45 μ s después del disparo del láser (ver curva verde en la Figura 4.16A) debe ser un radical obtenido sobre las nanopartículas cuando BP* le abstrae un H a las NP2. Como ya mencionamos anteriormente, esta reacción debe ocurrir sobre los grupos orgánicos de las NP2. Teniendo en cuenta que la energía de disociación del enlace C-H en el carbono metilénico del alcohol bencílico es 331 kJmol⁻¹²⁶ y que para los enlaces C-H para carbonos aromáticos es aproximadamente 473 kJmol⁻¹²⁷, la abstracción de H debe ocurrir sobre el C metilénico. Esto se confirma por la coincidencia del espectro obtenido (ver curva verde en la Figura 4.16B) con el publicado para el radical bencilo²⁸.

Teniendo en cuenta estos resultados y que al aumentar la concentración de nanopartículas la velocidad de decaimiento de la especie asignada a BP* se hace mayor, se propone la reacción (8):



Suponiendo que los coeficientes de absorción de los tripletes libres y absorbidos son iguales ($\epsilon^{320} = 11.800$)²⁹, y calculando la fracción de BP* transformada en radical bencilo a partir de las constantes de velocidad que surgen de las simulaciones de los resultados de fosforescencia de BP en presencia de NP2 y los perfiles de absorbancia mostrados en la Figura 4.16, puede estimarse para el radical bencilo un coeficiente de absorción de $2200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 320 nm, en total acuerdo con el medido por Meiggs et al. en solución.³⁰

Debido a que las partículas de sílice no absorben luz en la región del IR cercano, visible y UV, las moléculas física o químicamente adsorbidas sobre éste soporte mantienen sus propiedades ópticas³¹. Esto se pone de manifiesto por la concordancia entre los espectros de absorción y los coeficientes de absorción molar del radical bencilo libre con el quimisorbido.

Formación de radicales benzoxi mediante la fotólisis de NP3

De todas las nanopartículas preparadas en este trabajo de tesis, las NP3 son las que presentan mayor absorción a 266 nm (ver banda alrededor de esa longitud de onda en Capítulo 3). Por esta razón, aún cuando se prepararon suspensiones con una absorbancia de BP a 266 nm del orden de 1, la absorbancia de las NP3 aún en bajas concentraciones ($0,2 \text{ gL}^{-1}$) no fue despreciable. Por ello, además de los experimentos de láser flash fotólisis con suspensiones de NP3 saturadas en Ar en presencia de BP, fue necesario también realizar experimentos en similares condiciones pero en ausencia de BP (fotólisis directa de las NP3).

En la Figura 4.17 se muestran perfiles de absorbancia a 380 nm obtenidos mediante experimentos de láser flash fotólisis, para suspensiones de NP3, en mezcla acetonitrilo: buffer fosfato 1:1 en ausencia de BP. Se observa que al aumentar la concentración de nanopartículas disminuye el tiempo de vida, siendo $10 \text{ }\mu\text{s}$ y $3 \text{ }\mu\text{s}$ para las suspensiones de $0,2 \text{ gL}^{-1}$ y $0,8 \text{ gL}^{-1}$, respectivamente. La formación de agregados aumenta al incrementarse la concentración de nanopartículas, esto podría explicar la disminución en el tiempo de vida de la especie formada, ya que el entorno químico donde se encuentra es diferente para las suspensiones de distinta concentración. Las señales de absorción obtenidas pueden ajustarse con la ecuación 4.8, como se muestra en la Figura 4.17.

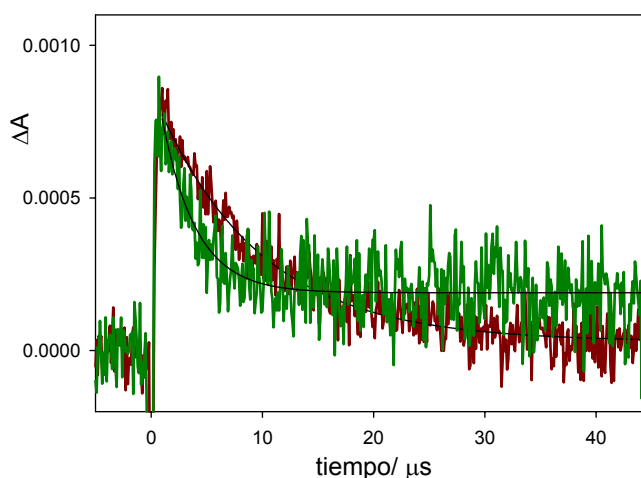


Figura 4.17: Perfiles de absorbancia a 380 nm, en mezcla acetonitrilo: buffer fosfato, obtenidos mediante experimentos de láser flash fotólisis para: suspensión 0,2 gL⁻¹ de NP3 (—); y suspensión 0,8 gL⁻¹ de NP3 (—). Las líneas negras muestran el ajuste de primer orden.

Para obtener información de las especies formadas por fotólisis de las NP3 se realizó un análisis de regresión bilineal, donde puede verse que se forma una especie que absorbe en la zona de 380 nm. En la Figura 4.18 se muestra la traza experimental junto a la calculada con el programa bilineal, también puede observarse una buena correlación cuando se realizan los gráficos de paridad.

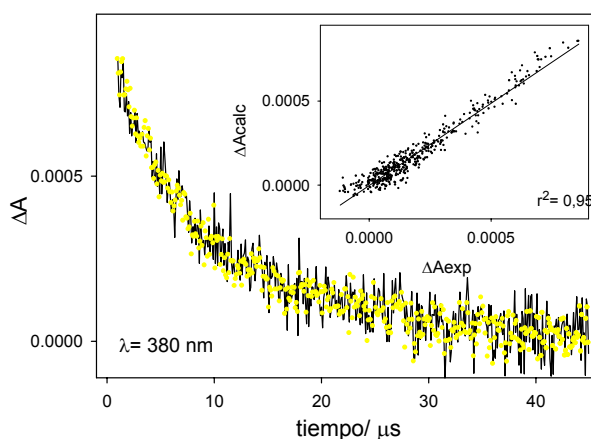
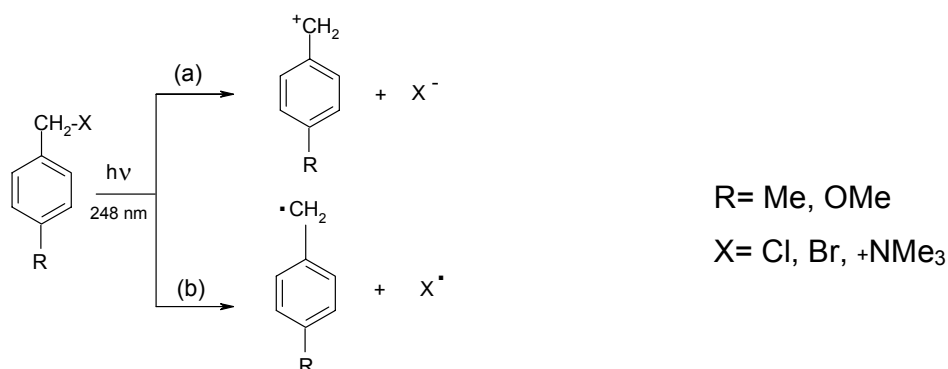


Figura 4.18: Traza experimental (línea) y calculada (círculos) obtenidas a 380 nm para suspensiones de NP3 0,2 gL⁻¹. Recuadro: Gráficos de paridad.

Una posibilidad es que la especie que detectamos con máximo a 380 nm sea un radical catión formado por fotodisociación del grupo orgánico covalentemente ligado a las NP3³². Esta alternativa se descarta por las siguientes razones:

El potencial de ionización del alcohol 4-metoxibencílico es 771 kJmol^{-1} ³³, esto significa que para que el proceso ionización monofotónica tenga lugar es necesario irradiar con luz de $\lambda \leq 155 \text{ nm}$. En nuestras condiciones experimentales de LFP, solamente un proceso bifotónico podría dar lugar a la fotoionización. Un argumento similar fue utilizado por Mc Clelland et al. para explicar sus experimentos de LFP con $\lambda^{\text{exc}} = 248 \text{ nm}$ ³². Sin embargo, aquí se empleó un láser con una energía por pulso relativamente baja (1 mJ/ pulso) y no se observa absorbancia debida al electrón solvatado ($\lambda^{\text{max}} = 720 \text{ nm}$)³⁴, lo que excluye la existencia de procesos bifotónicos. Además, los máximos de absorción del radical catión del alcohol 4-metoxibencílico están a 290 y 450 nm³⁵ y el observado aquí está en 380 nm. Por estas razones, el proceso de fotoionización es desestimado.

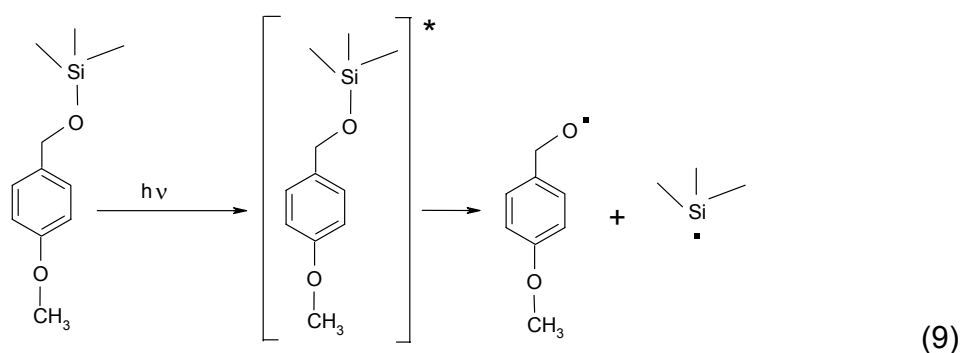
Otra posibilidad es que la especie detectada a 380 nm sea un ion radical. Mc Clelland et al.³² realizaron experimentos de LFP ($\lambda^{\text{exc}} = 248 \text{ nm}$) con compuestos relacionados con el alcohol 4-metoxibencílico y observaron dos principales rutas de fotólisis: fotoheterólisis para dar el catión bencilo y fotohomólisis para dar el radical bencilo correspondiente, como se muestra en el Esquema 4.2.



Esquema 4.2: (a) Fotoheterólisis para dar el catión bencilo y (b) fotohomólisis para dar el radical bencilo.

En el caso particular de las NP3 la especie X^- podría ser la nanopartícula con el silanol desprotonado. Sin embargo, los carbocationes de compuestos con solo un grupo arilo estabilizante son muy reactivos y deben ser estudiados en solventes tales como 2,2,2-trifluoroetanol (TFE) y/o 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (HFIP). Esto se debe a que en solventes más nucleofílicos tales como el metanol, etanol o agua los tiempos de vida de los cationes de este tipo son menores a 20 ns. Por ello y además porque el máximo de absorción del carbocatión del alcohol 4-metoxibencílico está en 320 nm con un hombro a 360 nm, se descarta la fotoheterólisis en nuestro caso³⁶. También se descarta la fotohomólisis porque los radicales presentan máximos de absorción a 320 nm aproximadamente²⁸.

Los enlaces Si-O-C son relativamente lábiles y pueden romperse por hidrólisis en condiciones extremas^{13,16,37}. Debido a ello, proponemos que la fotólisis de las NP3 a 266 nm lleva a la ruptura del enlace Si-O-C según la reacción (9).



El radical $\text{OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-O}\cdot$ es un radical benciloxi (o benzoxi) sustituido en el anillo. Si bien en la literatura no hay mucha información sobre estos radicales, se conoce el correspondiente a la adrenalina (que tiene dos grupos fenólicos en el anillo bencénico) que presenta dos máximos de absorción (uno a 285 y el otro a 365 nm)³⁸.

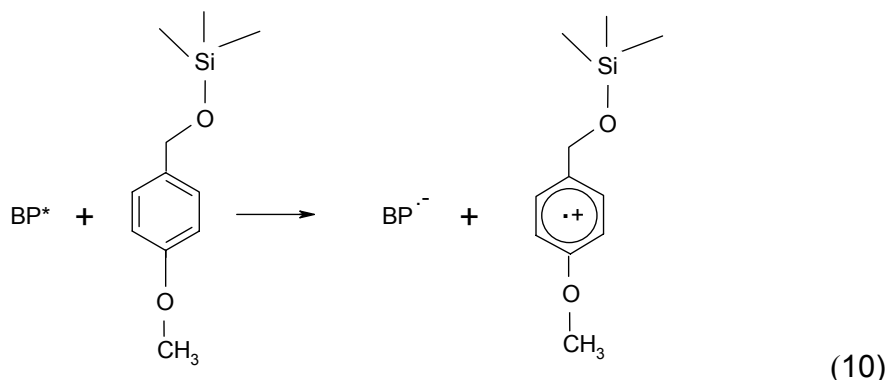
En nuestro caso, la alta absorbancia de las soluciones por debajo de 300 nm impidió medir a esas longitudes de onda, pero proponemos que el radical detectado con máximo a 380 nm es el radical benzoxi proveniente del alcohol 4-metoxibencílico.

Formación de radicales bencilo sobre la superficie de NP3

Para estudiar la reacción de BP* con los grupos orgánicos de las NP3 se realizaron experimentos con estas nanopartículas en presencia de benzofenona, para esto se tuvo en cuenta que la absorbancia de la BP en experimentos de láser flash fotólisis no puede superar la unidad y se trabajó en condiciones tales que la absorbancia de las nanopartículas no fuera mayor al 10% de la absorbancia de la BP. Se realizó un espectro de absorción de una suspensión de NP3 de 0,2 gL⁻¹ a la que se le restó la contribución del scattering (ver Capítulo 3), se observa que la suspensión presenta una absorbancia de 0,1 a 266 nm.

Al realizar los experimentos de láser flash fotólisis con longitud de onda de excitación de 266 nm se observa un espectro con una señal a 320 nm y un hombro a 380 nm.

El anillo bencénico del grupo orgánico de las NP3 tiene un sustituyente donador de electrones por lo que el correspondiente radical catión está estabilizado^{39,40}. Por esta razón consideramos a la transferencia de carga (reacción (10)) como una posibilidad alternativa a la abstracción de H.



La variación de energía libre standard ΔG° para una reacción de transferencia de electrones que involucre un estado triplete excitado puede expresarse con la ecuación 4.9, que relaciona el potencial rédox E° del aceptor (BP) y del donador (X = grupo orgánico ligado a las NP3), y la energía del triplete de la BP, ΔE_{00} en Jmol^{-1} ⁴¹. Donde el trabajo electrostático (w) explica la atracción coulombica entre los productos, e es la carga del electrón y N_A es el Número de Avogadro.

$$\Delta_{ET}G^\circ = N_A \times (e \times E^\circ(X^+ / X) - e \times E^\circ(BP / BP^\bullet) + w(X^+ BP^\bullet)) - \Delta E_{00} \quad \text{ec. 4.9}$$

$E^\circ(BP/BP^\bullet) = -2,12 \text{ V vs. NHE}^{42}$. Para $E^\circ(X^+/X)$ podemos tomar los valores correspondientes al alcohol 4-metoxibencílico: $E^\circ(X^+/X) = 1,98 \text{ V (CH}_3\text{CN)}$ y $1,70 \text{ V (en solución acuosa) vs. NHE}^{43}$. $\Delta E_{00} = 290 \text{ kJmol}^{-1}$ ⁴².

Para estimar el término $w(X^+ BP^\bullet) = -e^2/\epsilon r$ debemos conocer la constante dieléctrica del medio (ϵ). Las constantes dieléctricas de mezclas de $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$ pueden calcularse mediante la ecuación 4.10.

$$\frac{1}{\epsilon} = 1,26 \times 10^{-2} + 1,73 \times 10^{-2} \times X(\text{CH}_3\text{CN}) \quad \text{ec. 4.10}$$

Donde $X(\text{CH}_3\text{CN})$ es la fracción molar de acetonitrilo⁴⁴. Para una mezcla 1:1 agua: acetonitrilo en volúmenes, como la nuestra, $X(\text{CH}_3\text{CN}) = 0,25$. Es decir que en nuestro caso $\epsilon = 59$. Con este valor y tomando una separación de cargas de $0,7 \text{ nm}$ ⁴⁵, el término coulombico que contribuye a la exoergonicidad de la reacción en este caso da -3 kJmol^{-1} , por lo que puede despreciarse en la ecuación 4.10.

Con estos datos $\Delta_{\text{ET}}G^0$ en CH_3CN sería:

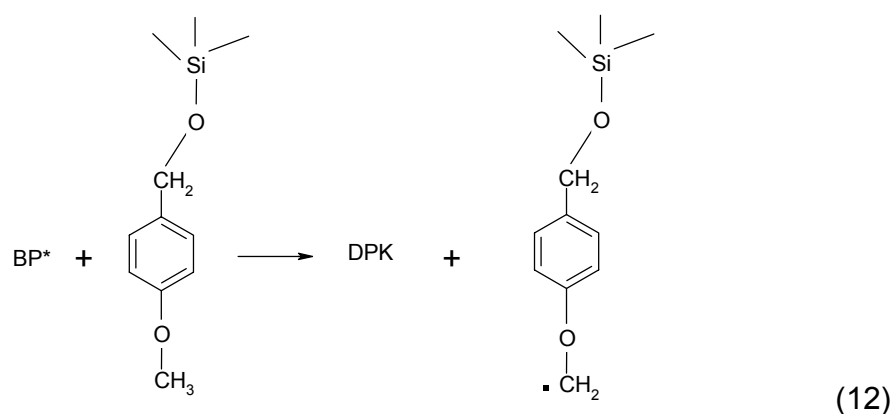
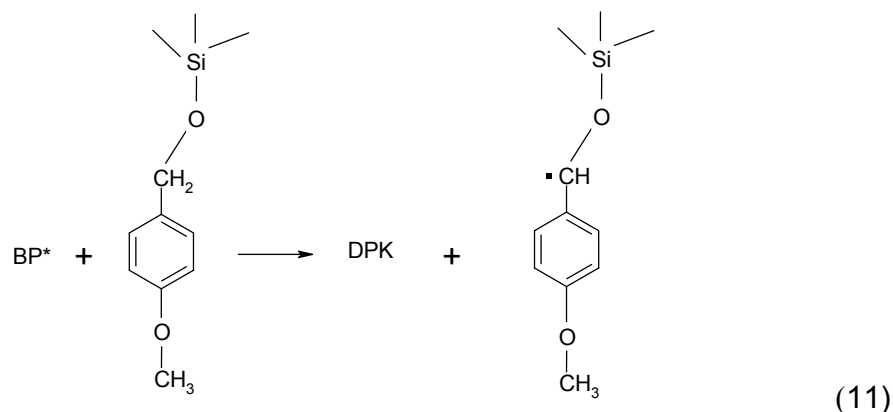
$$\Delta_{\text{ET}}G^0 = 96485,3415 \times (1,98 + 2,12) \text{ J} - 290 \times 10^3 \text{ J} = 106 \text{ kJ}.$$

Para solución acuosa el $\Delta_{\text{ET}}G^0$ sería:

$$\Delta_{\text{ET}}G^0 = 96485,3415 \times (1,70 + 2,12) \text{ J} - 290 \times 10^3 \text{ J} = 79 \text{ kJ}.$$

Para la mezcla de solventes utilizada en nuestros experimentos (acetonitrilo: buffer fosfato 1:1) la variación de energía libre standard sería intermedia a los valores calculados anteriormente.

A partir de los valores calculados para la energía libre se descarta la transferencia de carga como vía de reacción. Es decir, que la vía posible de reacción de BP^* con las NP3 es la abstracción de H de forma similar a lo que ocurre con las NP2. Teniendo en cuenta la alta energía de disociación de los enlaces C-H para carbonos aromáticos (473 kJmol^{-1})²⁷ y que las energías de disociación de los enlaces C-H en el carbono del grupo metoxi y en el carbono metilénico (331 kJmol^{-1})²⁶ deben ser muy parecidas, es posible que la abstracción de H ocurra tanto sobre el C metilénico como sobre el C del grupo metoxi, por lo tanto la absorción con máximo a 320 nm que permanece a tiempos largos puede tener contribución de ambos radicales^{28,46} (ver reacciones (11) y (12)).



En la Figura 4.19 se muestra el espectro de absorción a distintos tiempos luego del disparo del láser, donde puede verse la contribución de una especie con máximo a 380 nm hasta 5 μs después del disparo del láser. Debido a que no fue posible trabajar en condiciones en las que la absorbancia de las NP3 fuera despreciable (ver más arriba), esta absorción se atribuye a la formación del radical benzoxi (que se forma por fotólisis directa de las NP3). Es decir que al menos habrá 4 especies presentes, el triplete de BP, DPK, el radical bencilo y el radical benzoxi. Es por esto que no realizamos un análisis con el programa bilineal, ya que al tener cuatro especies con cinéticas distintas presentes en la misma escala de tiempo se hace muy difícil la obtención de resultados confiables.

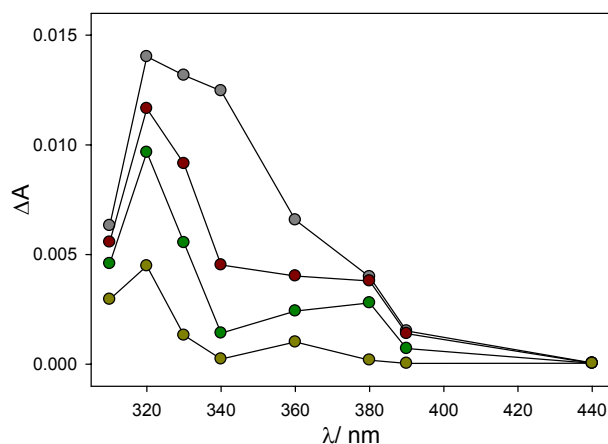


Figura 4.19: A: Espectros de absorción a distintos tiempos luego del pulso del láser para una suspensión $0,2 \text{ gL}^{-1}$ de NP3 saturada en Ar en presencia de BP a: $0 \mu\text{s}$; $2 \mu\text{s}$; $5 \mu\text{s}$ y $45 \mu\text{s}$, de arriba hacia abajo.

Los perfiles de absorbancia a 320 nm y 380 nm para una suspensión $0,2 \text{ gL}^{-1}$ de NP3 en presencia de BP se muestran en la Figura 4.20.

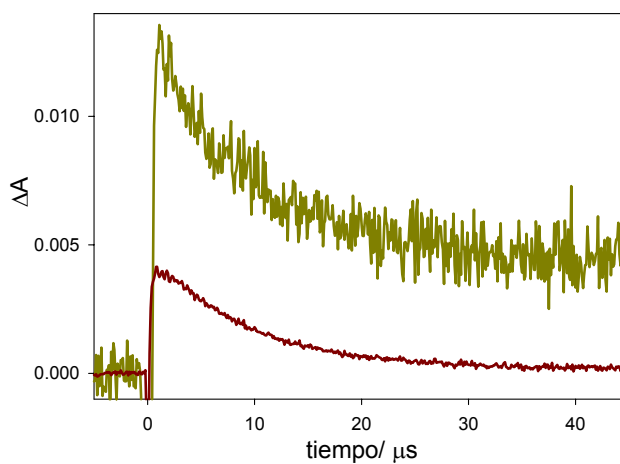


Figura 4.20: Perfiles de absorbancia a 320 nm (—) y 380 nm (—) en mezcla acetonitrilo: buffer fosfato, obtenidos mediante experimentos de láser flash fotólisis para una suspensión $0,2 \text{ gL}^{-1}$ de NP3 en presencia de BP.

Formación de radicales orgánicos sobre la superficie de NP4

Se realizaron experimentos de láser flash fotólisis utilizando suspensiones de NP4 en presencia de benzofenona una solución de BP (4×10^{-5} M), saturadas con Ar.

En la Figura 4.21 se muestran perfiles de absorbancia obtenidos mediante experimentos de láser flash fotólisis a 320 nm, para una solución de BP y suspensiones de NP4, en mezcla acetonitrilo: buffer fosfato 1:1. Las señales de absorción obtenidas pueden ajustarse con la ecuación 4.8. Se observa que al aumentar la concentración de nanopartículas aumenta la velocidad de decaimiento.

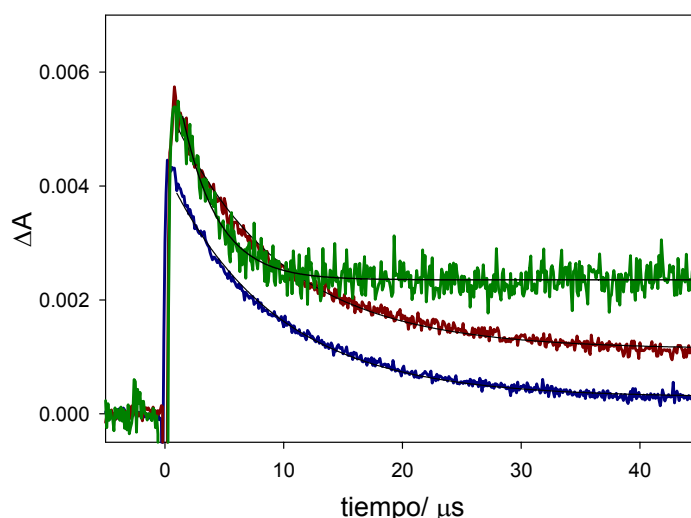


Figura 4.21: Perfiles de absorbancia a 320 nm, en mezcla acetonitrilo: buffer fosfato, obtenidos mediante experimentos de láser flash fotólisis para: solución de BP (—); suspensión $0,2 \text{ gL}^{-1}$ de NP4 (—); y suspensión $0,8 \text{ gL}^{-1}$ de NP4 (—). Las líneas sólidas muestran el ajuste de primer orden.

En la Figura 4.22 se muestran los espectros a distintos tiempos para suspensiones de NP4 en presencia de BP. Puede observarse un máximo alrededor de 330 nm y otro a 530 nm.

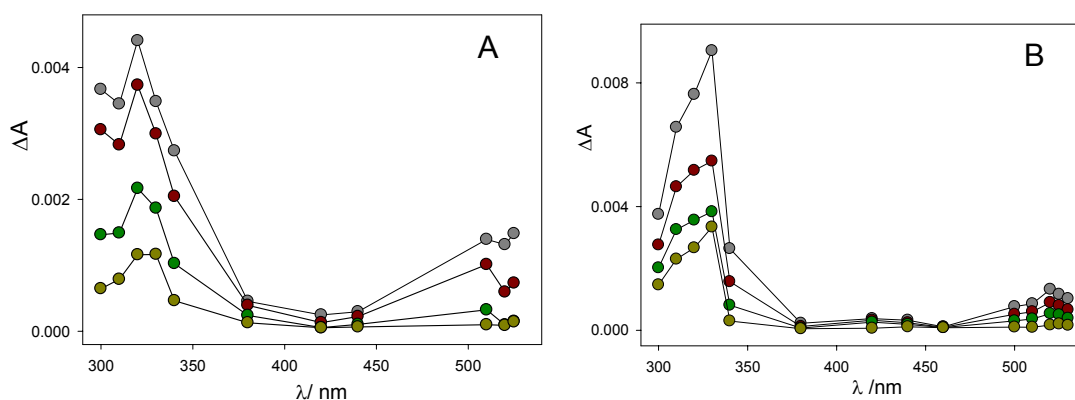
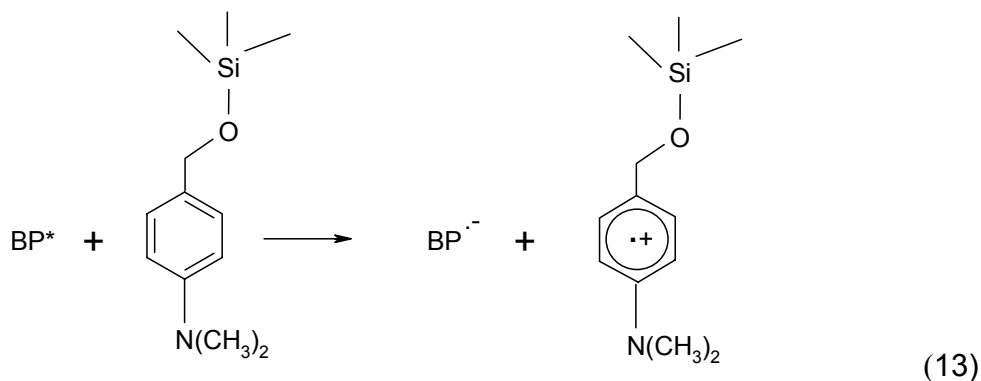


Figura 4.22: Espectros de absorción a distintos tiempos luego del pulso del láser para suspensiones de NP4 saturadas en Ar en presencia de BP. **A:** 0,2 gL⁻¹ a: 0 μ s; 2 μ s; 10 μ s y 40 μ s, de arriba hacia abajo; **B:** 0,8 gL⁻¹ a: 0 μ s; 2 μ s; 5 μ s y 45 μ s, de arriba hacia abajo.

Las NP4 están derivatizadas con el alcohol 4-N,N-dimetilbencílico, éste tiene como sustituyente del anillo bencénico el grupo N(CH₃)₂ que es un excelente donador de electrones, por lo que el correspondiente radical catión está estabilizado^{39,40}. Por esta razón consideramos a la transferencia de carga, que se muestra en la reacción (13), como una posibilidad alternativa a la abstracción de H.



Como se mencionó anteriormente la variación de energía libre standard $\Delta_{\text{ET}}G^\circ$ una reacción de transferencia de electrones que involucre un estado triplete excitado puede expresarse con la ecuación 4.9, que relaciona el potencial rédox E° del aceptor (BP) y del donador (al que aproximaremos al $X =$ alcohol 4-N,N-dimetilbencílico), y la energía del triplete de la BP, ΔE_{00} en Jmol^{-1} ⁴¹.

El valor de $E^\circ (X^+/X)$ para NP4 no es conocido, tampoco lo es para el alcohol 4-N,N-dimetilbencílico, sin embargo se conocen los valores de $E^\circ (X^+/X)$ para algunas N,N-dimetilanilinas sustituidas en el anillo bencénico la posición 4 en agua⁴⁷ y en acetonitrilo⁴⁸. Analizando los valores de literatura de los potenciales de reducción del par $E^\circ (X^+/X)$ en agua y en acetonitrilo, en cada solvente encontramos una correlación lineal entre estos potenciales y los valores de los parámetros sigma de Hammett de los sustituyentes, σ_p . Estos parámetros son una medida de la capacidad aceptora de electrones del sustituyente⁴⁹. Dichas correlaciones se muestran en la Figura 4.23. Como es de esperar, tanto en agua como en acetonitrilo se observa que los grupos donores de electrones estabilizan el radical catión produciendo una disminución en el potencial $E^\circ (X^+/X)$.

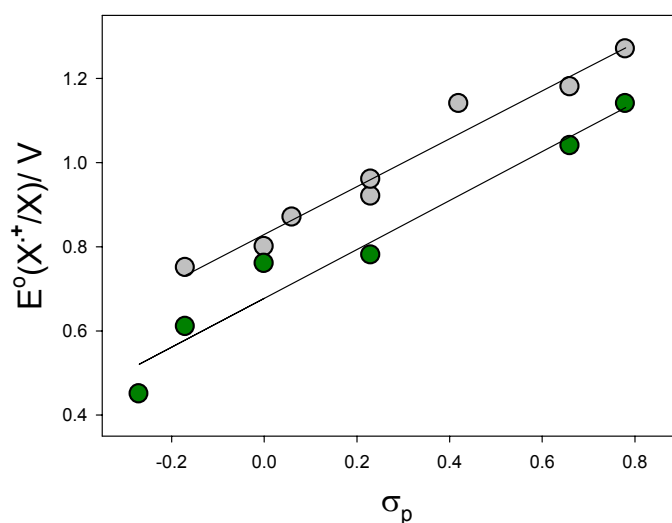
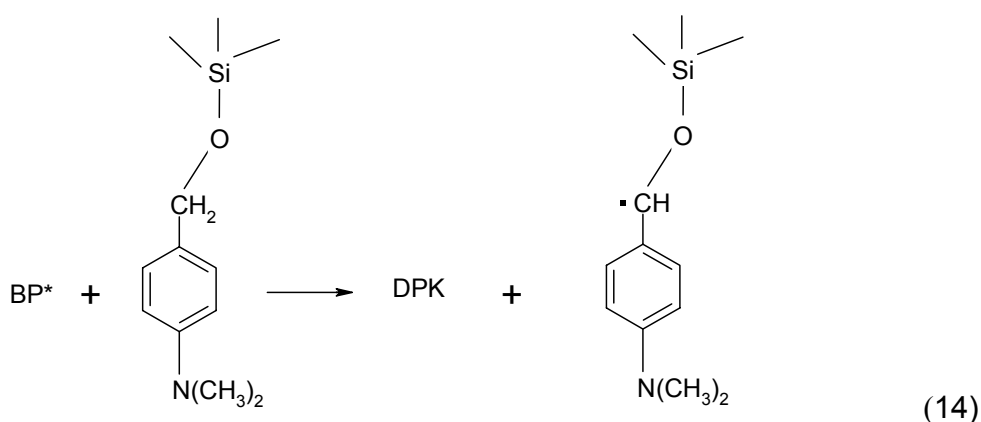


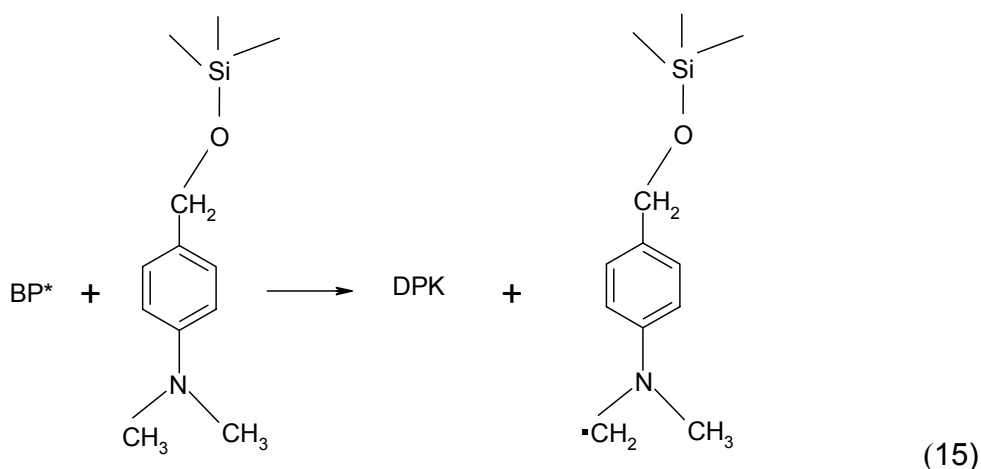
Figura 4.23: Gráfico de $E^\circ(X^{\cdot+}/X)$ medido vs. SCE en función de σ_p en agua⁴⁷ (●) y en acetonitrilo^{48,50} (●). Los valores de σ_p fueron tomados de literatura⁴⁹.

Si consideramos que el parámetro sigma de Hammett σ_p para el grupo ligado al anillo bencénico en las NP4 es similar al correspondiente al grupo hidroximetilo (CH_2OH , $\sigma_p = -0,04$ ⁵¹), entonces las correlaciones de la Figura 4.23 predicen los valores de $E^\circ(X^{\cdot+}/X) = 0,81 \text{ V}$ en agua y $0,65 \text{ V}$ en acetonitrilo, ambos medidos vs. SCE. En los experimentos de LFP tenemos una mezcla 1:1 de agua: acetonitrilo, es decir que podríamos esperar un valor intermedio para este potencial. Teniendo en cuenta que el potencial de reducción normal del SCE es $0,2415 \text{ V}$ respecto del ENH, los valores predichos de $E^\circ(X^{\cdot+}/X)$ frente a este último electrodo son de $1,05$ y $0,89 \text{ V}$ para agua y acetonitrilo, respectivamente. La introducción de ambos valores en la ecuación 4.9 conduce a valores menores de 16 kJmol^{-1} . Teniendo en cuenta que para otros sistemas con valores de positivos y menores a 50 kJmol^{-1} se verifican reacciones reversibles de transferencia de carga no es posible descartar esta posibilidad^{52,53,54}. Sin embargo, la falta de observación de la formación de los correspondientes radicales cationes que absorben entre 400 y 500 nm ⁵⁵ indica que esta reacción no ocurre. Esta observación puede explicarse teniendo en cuenta que

el potencial calculado corresponde al alcohol libre y no a las nanopartículas modificadas. Además, éstas pueden estar formando puentes H con los grupos silanoles de la superficie (ver Capítulo 3), haciendo que disminuya la densidad electrónica del anillo teniendo de esta manera una menor capacidad de estabilizar los radicales cationes.

En este caso también puede ocurrir la reacción de abstracción de H del grupo orgánico unido a la superficie de las NP4 por parte del triplete de la BP. En las reacciones (14) y (15) se muestran los posibles productos que se podrían formar en el curso de esta reacción, uno debe ser el radical DPK, mientras que podrían formarse dos radicales diferentes sobre la nanopartícula, debido a la que las energías de disociación del enlace C-H son cercanas, siendo para el grupo metileno del alcohol bencílico de 331 kJmol^{-1} ²⁶ y del enlace C-H en metilos de N,N-dimetilanilina de 384 kJmol^{-1} ⁵⁶.





Para investigar las especies que contribuyen a las señales de absorción se utilizó el programa bilineal. El análisis con tres especies muestra que una de ellas se forma inmediatamente luego del pulso del láser y que una de las especies se forma con una velocidad similar al decaimiento de la primera especie (Figura 4.24). Esta última correspondería al radical DPK. La tercera especie se forma con una velocidad un poco menor que la segunda especie, esto puede deberse a que se están formando dos radicales orgánicos (ver reacciones (14) y (15)) que podrían tener distinto tiempo de vida. Esta podría ser la razón por la que la velocidad de formación de la especie que detecta el programa no se corresponde exactamente con el decaimiento de la benzofenona, como se ve en la Figura 4.24. Como se mencionó anteriormente el análisis muestra que la absorción a todas las longitudes de onda puede expresarse como una combinación lineal de espectros, para este caso serán el correspondiente al espectro de absorción del triplete de la BP, otro es coincidente con el espectro del DPK^{1,7} y el tercero tendría contribuciones del radical bencilo²⁸ y del radical α -aminometilo formado en la reacción (15). El máximo de absorción calculado del radical alfa-aminoalquilo de la N,N-dimetilanilina es 319 nm⁵⁷ por lo que su contribución a la tercera especie está justificada.

En la Figura 4.24 también se muestran los coeficientes de absorción (en unidades arbitrarias) obtenidos mediante el análisis de regresión bilineal con los datos experimentales para las NP4 en presencia de benzofenona.

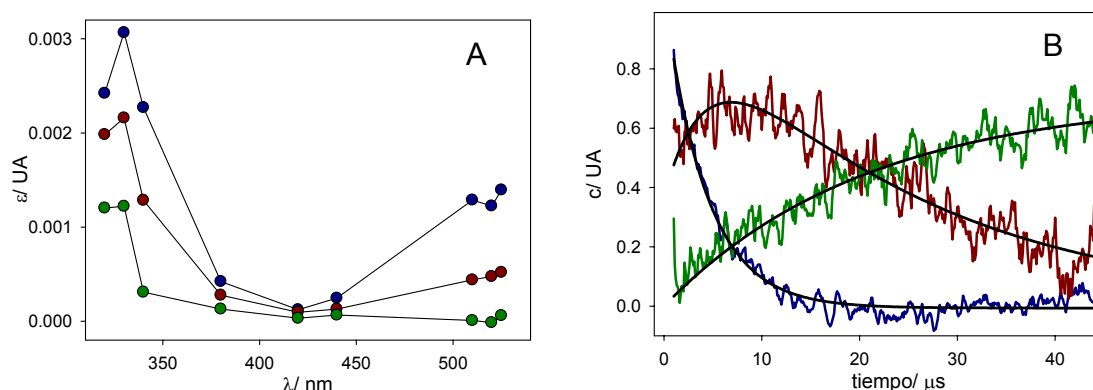


Figura 4.24: **A:** Coeficientes de absorción obtenidos mediante el análisis de regresión bilineal con los datos experimentales. **B:** Perfiles cinéticos para las tres especies obtenidos con el análisis de regresión bilineal.

A partir de los experimentos de láser flash fotólisis se deduce que la reacción entre la benzofenona y las nanopartículas derivatizadas es por abstracción de H de los grupos orgánicos unidos a la superficie de las mismas. De los valores de k_7 que figuran en la Tabla 4.2 pueden calcularse las constantes de velocidad para la abstracción de átomos de H por BP* por mol de grupos orgánicos, dividiendo los valores de k_7 por el número promedio de los grupos presentes en una nanopartícula. Los valores obtenidos en todos los casos son del orden de $10^8 M^{-1} s^{-1}$, similares a los encontrados para este tipo de procesos en medios homogéneos⁵⁸.

Conclusiones

La competencia entre la adsorción reversible de la BP* sobre las nanopartículas derivatizadas y la reacción química de la BP* con los grupos orgánicos de la sílice funcionalizada es responsable de las señales de fosforescencia biexponenciales.

Mediante simulaciones cinéticas de las señales experimentales fue posible obtener los valores de las constantes de velocidad de las etapas elementales de las reacciones involucradas en el mecanismo.

El análisis con el programa bilineal de las trazas obtenidas en experimentos de láser flash fotólisis demostró la formación de radicales orgánicos covalentemente ligados a la superficie de las nanopartículas.

Referencias

- ¹ Vieira Ferreira, L. F.; Ferreira Machado, I.; Da Silva, J. P.; Branco, T. J. F. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2006**, 5, 665.
- ² Nishiguchi, H.; Zhang, J. L.; Anpo, M.; Masuhara, H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 3218.
- ³ Kalyanasundaram, K. *Photochemistry in microheterogeneous systems*. Academic Press, New York **1987**.
- ⁴ Shield, S. R.; Harris J. M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8527.
- ⁵ Branco, T. J. F.; Botelho do Rego, A. M.; Ferreira Machado, I.; Vieira Ferreira, L. F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 15958.
- ⁶ (a) Caregnato, P.; Mora, V. C.; Carrillo Le Roux, G.; Mártire, D. O.; Gonzalez, M. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6131.; (b) Caregnato, P.; Bertolotti, S. G.; Gonzalez, M. C.; Mártire, D. O. *Photochem. Photobiol.* **2005**, 81, 1526.
- ⁷ Naguib, Y. M. A.; Steel, C.; Cohen, S. G. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3033.
- ⁸ Demas, J. N.; *Excited State Lifetime Measurements*; Academic Press, New York, **1983**, pp 59-63.
- ⁹ Ren, F. Y.; Waite, S. W.; Harris, J. M. *Anal. Chem.* **1995**, 67, 3441.
- ¹⁰ Thomas, J. K. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, 3, 483.
- ¹¹ San Román, E. A.; Gonzalez, M. C. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3532.
- ¹² Vieira Ferreira, L. F.; Vieira Ferreira, M. R.; Da Silva, J. P.; Ferreira Machado, I.; Oliveira, A. S.; Prata, J. V. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, 2, 1002.
- ¹³ Ossenkamp, G. C.; Kemmitt, T.; Johnston, J. H. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3975.
- ¹⁴ Zhuralev, L. T. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **2000**, 173, 1.
- ¹⁵ Lhiaubet, V.; Gutierrez, F.; Penaud-Berruyer, F.; Amouyal, E.; Daudey, J.; Poteau, R.; Chouini. Lalanne, N.; Paillous, N. *New J. Chem.* **2000**, 24, 403.
- ¹⁶ Ossenkamp, G. C.; Kemmitt, T.; Johnston, J. H. *Langmuir* **2002**, 18, 5749.

- ¹⁷ Astumian, R. D.; Schelly, Z. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 304.
- ¹⁸ Smoluchowski, M. V. *Phys. Chem.* **1917**, 92, 129.
- ¹⁹ Terazima, M.; Okamoto, K.; Hirota, N. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13387.
- ²⁰ Da Silva, J. P.; Ferreira Machado, I.; Lourenço, J. P.; Vieira Ferreira, L. F. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, 84, 1.
- ²¹ Wilkinson, F.; Willsher, C. J. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 104, 272.
- ²² Baral-Tosh, S.; Chattopadhyay, S. K.; Das, P. K. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 1404.
- ²³ Ferreira Machado, I.; Vieira Ferreira, L. F.; Branco, T. J. F. *J. Mol. Structure* **2007**, 831, 1.
- ²⁴ Ruiz, A. E.; Caregnato, P.; Arce, V. B. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 7623.
- ²⁵ Parkes, D. A.; Quinn, C.P. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, 33, 483.
- ²⁶ Brandi, C.; Galli, C.; Gentili, P. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9521.
- ²⁷ Davico, G. E.; Bierbaum, V. M.; DePuy, C. H.; Barney Ellison, J. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2590.
- ²⁸ Sehested, K.; Corflitz, H.; Christensen, H. C.; Hart, E. J. *J. Phys. Chem.* **1975**, 79, 310.
- ²⁹ Carmichael, I.; Hug, G. L. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1986**, 15, 54.
- ³⁰ Meiggs, T. O.; Grossweiner, L. I.; Miller, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7981.
- ³¹ Jin, Y.; Li, A.; Hazelton, S. G.; Liang, S.; John, C. L.; Selid, P. D.; Pierce, D. T.; Xiaojun Zhao, J. *Coordination Chem. Rev.* **2009**, 253, 2998.
- ³² McClelland, R. A.; Chan, C.; Cozens, F.; Modro, A.; Steenken, S. *Angew. Chem. Int.* **1991**, 30, 1337.
- ³³ Reynisson, J.; Steenken, S. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 578.

- ³⁴ Hug, G. L. *National Standard Reference Data System*. National Bureau of Standards, Washington, **1981**.
- ³⁵ Baciocchi, E.; Bietti, M.; Ercolani, G.; Steenken, S. *Tetrahedron* **2003**, 59, 613.
- ³⁶ Cozens, L.; Kanagasabapathy, V. M.; McClelland, R. A.; Steenken, S. *Can. J. Chem.* **1999**, 77, 2069.
- ³⁷ Reinhard, S.; Šoba, P.; Rominger, F.; Blümel, J. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2003**, 345, 589.
- ³⁸ Gohn, M.; Getoff, N.; Bjergbakke, E. *International Journal for Radiation Physics and Chemistry* **1976**, 8, 533.
- ³⁹ Holcman, J.; Sehested, K., *J. Phys. Chem.*, **1976**, 80, 1642.
- ⁴⁰ Rosso, J. A.; Caregnato, P.; Mora, V. C.; Gonzalez, M. C.; Mártire, D. O. *Helvetica Chimica Acta* **2003**, 86, 2509.
- ⁴¹ Braslavsky, S. E. *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79, 293.
- ⁴² Wagner, P. J.; Truman, R. J.; Puchalski, A. E.; Wake, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1127.
- ⁴³ Fabbrini, M.; Galli, C.; Gentili, P. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2002**, 16, 231.
- ⁴⁴ Sanz-Nebot, V.; Valls, I.; Barbero, D.; Barbosa, J. *Acta Chem. Scand.* **1997**, 51, 896.
- ⁴⁵ Bertolotti, S. G.; Previtali, C. M. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1997**, 103, 115.
- ⁴⁶ Baciocchi, E.; Bietti, M.; Steenken, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4078.
- ⁴⁷ Macdonald, T. L.; Gutheim, W. G.; Martin, R. B.; Guengerich, F. P. *Biochemistry* **1989**, 28, 2071.
- ⁴⁸ Baciocchi, E.; Calcagni, A.; Lanzalunga, O. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4110.
- ⁴⁹ Domingo, L. R.; Pérez, P.; Contreras, R. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 6060.

- ⁵⁰ Parker, V. D.; Tilset, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8778.
- ⁵¹ Girault, J. P.; Dana, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1977**, 993.
- ⁵² Whittle, C.E. *Electron transfer within various organometallic species*, Tesis de la Universidad de Florida, EEUU, **2000**.
- ⁵³ Ruiz, G.; Rodríguez Nieto, F.; Wolcan, E.; Félix, M. R. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **1997**, 107, 47.
- ⁵⁴ Mártire, D. O.; Gonzalez, M. C. *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, 13, 208.
- ⁵⁵ Johnston, L. J.; Wayner, D. M.; Parker, V. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8279.
- ⁵⁶ Dombrowski, G. W.; Dinnocenzo, J. P.; Farid, S.; Goodman, J. L.; Gould, I. R. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 427.
- ⁵⁷ Lalevée, J.; Graff, B.; Allonas, X.; Fouassier, J. P. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 6991.
- ⁵⁸ Das, R.; Venkataraman, B. *Res. Chem. Intermed.* **2005**, 31, 167.

Capítulo 5

**Reacción de las nanopartículas con estados
excitados de la safranina-T y oxígeno singlete**

5.1. Reacción del estado singlete de la safranina-T con nanopartículas

En los últimos años, la fotoquímica del colorante catiónico safranina-T ha recibido una atención considerable debido a sus propiedades foto-rédox y su potencial aplicación como sensibilizador de polimerización foto-iniciada. Las propiedades fotofísicas y espectroscópicas UV-Vis de este colorante dependen fuertemente de las características del solvente. De esta manera, se observa que mientras que la absorción en el estado fundamental está desplazada hacia el azul, la banda de emisión se desplazará hacia el rojo cuando aumenta la polaridad del solvente en mezclas de solventes próticos. Debido a su estructura molecular, los dos grupos amino y uno de los dos átomos de nitrógeno fenacínicos pueden formar enlaces hidrógeno con varios solventes.

Se estudió el estado estacionario y la fluorescencia resuelta en el tiempo de la safranina-T en suspensiones de nanopartículas derivatizadas con butanol en mezclas acetonitrilo: buffer fosfato. Los análisis de los espectros de emisión y de los tiempos de vida de fluorescencia dan información sobre la sonda molecular en suspensiones de nanopartículas derivatizadas y sin derivatizar.

La Figura 5.1 muestra los espectros de absorción del estado fundamental de la safranina-T (SH^+) en diferentes solventes. El espectro obtenido en acetonitrilo está corrido hacia el azul comparado con aquellos medidos en buffer fosfato o en mezclas de acetonitrilo: buffer. Este comportamiento es opuesto al esperado para mezclas de solventes próticos, donde la absorción del estado fundamental se corre al azul cuando aumenta la polaridad del solvente. El espectro de absorción obtenido para suspensiones de NP1 en acetonitrilo: buffer coincide con el medido en el solvente en ausencia de nanopartículas. Esto indica que en suspensiones el colorante detecta un entorno similar a la mezcla de solventes utilizada.

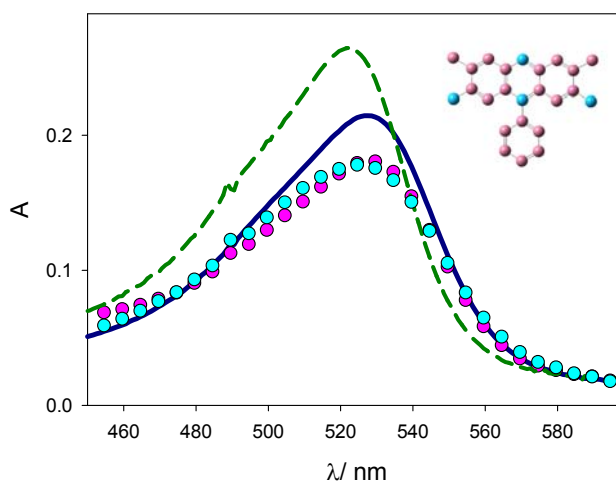


Figure 5.1: Espectro de absorción del estado fundamental de safranina-T en diferentes medios: acetonitrilo (— —); acetonitrilo: buffer fosfato 1:1 (—); buffer fosfato (●); y suspensión de NP1 $0,77\text{gL}^{-1}$ en acetonitrilo: buffer fosfato 1:1 (●).

La Figura 5.2 muestra los espectros de emisión de SH^+ en diferentes solventes: acetonitrilo ($\lambda^{\text{max}} = 554\text{ nm}$), buffer fosfato ($\lambda^{\text{max}} = 582\text{ nm}$), y la mezcla 1:1 acetonitrilo: buffer ($\lambda^{\text{max}} = 568\text{ nm}$).

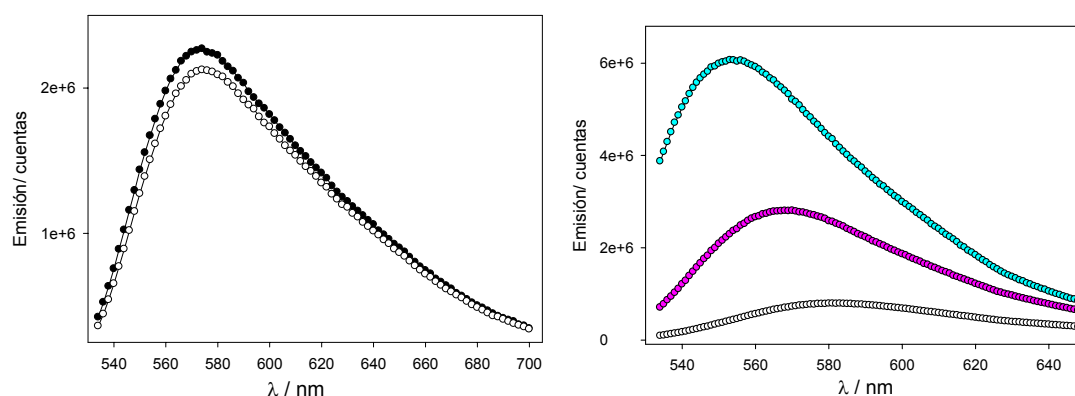


Figura 5.2: **A:** Espectro de emisión de fluorescencia de SH^+ en suspensiones de NP1 en acetonitrilo: buffer fosfato 1:1 de las siguientes concentraciones: $0,19\text{ gL}^{-1}$ (●), y $1,54\text{ gL}^{-1}$ (○). **B:** Espectro de emisión de fluorescencia de SH^+ en diferentes medios: acetonitrilo (●); acetonitrilo: buffer fosfato 1:1 (●); y buffer fosfato (○).

El corrimiento al rojo que se observa en la emisión en buffer fosfato comparada con aquel en acetonitrilo indica una mayor interacción en el estado excitado que en el estado fundamental. La mayor intensidad de emisión depende del solvente con la siguiente tendencia acetonitrilo > 1:1 acetonitrilo: buffer fosfato > buffer fosfato. Los tiempos de vida del estado singlete (τ_F) en estos solventes son 3,75; 2,70 y 1,35 ns, respectivamente. Los espectros de emisión obtenidos para suspensiones de NP1 en mezclas de acetonitrilo: buffer fosfato en presencia de safranina-T son similares a los obtenidos en el mismo solvente en ausencia de nanopartículas, confirmando que el colorante detecta un entorno muy similar a la mezcla de solventes (ver Figura 5.2).

El tiempo de vida del estado singlete obtenido en suspensiones de NP1 en 1:1 acetonitrilo: buffer fosfato, en suspensiones de SiO₂ en la misma mezcla de solventes o en acetonitrilo puro disminuye cuando aumenta la concentración molar de nanopartículas, [NP] (ver Figura 5.3). La concentración molar se estima con el peso molecular de las nanopartículas ($2,4 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$), calculado con la densidad de la sílice comercial¹ y el diámetro promedio de las nanopartículas provisto por el fabricante (7 nm).

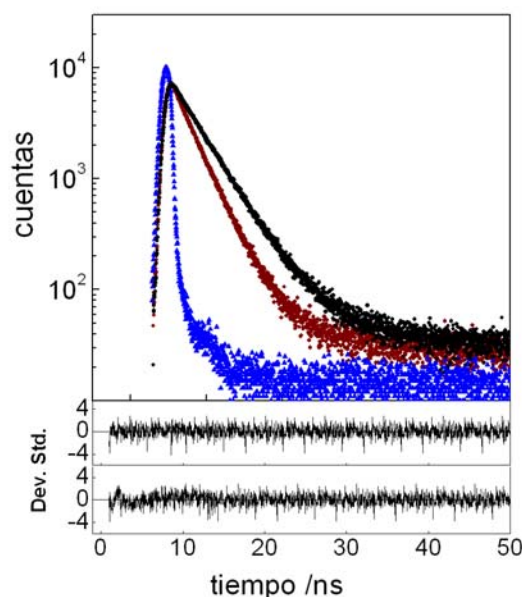
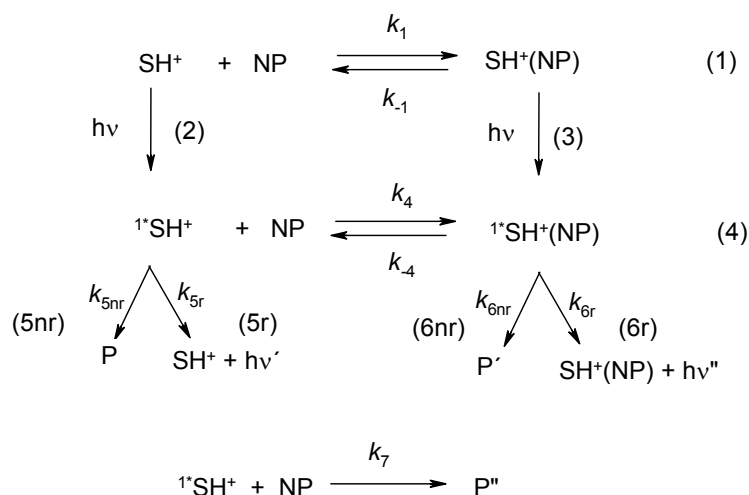


Figura 5.3: Decaimientos de emisión obtenidos a $\lambda^{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ y $\lambda^{\text{em}} = 570 \text{ nm}$ para SH^+ en suspensiones de NP1 de diferentes concentraciones: $0,19 \text{ gL}^{-1}$ (negro), y $1,54 \text{ gL}^{-1}$ (rojo) en acetonitrilo: buffer, la respuesta del instrumento se muestra en azul. También se muestran los correspondientes residuos.

La especie de mayor concentración presente en soluciones acuosas de $\text{pH} = 6,4$ es SH^+ .² La constante de velocidad controlada por difusión para la adsorción del colorante sobre las nanopartículas es del orden de $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ³ (ver además la estimación de la constante controlada por difusión más adelante en este capítulo). Así, las reacciones directa e inversa (4 y -4) (ver esquema 5.1) son mucho más lentas que los decaimientos del colorante libre y adsorbido en los procesos radiativos (5r y 6r) y no radiativos (5nr y 6nr). Esto significa que las concentraciones iniciales de los estados singlete excitados libres y adsorbidos de la safranina-T inmediatamente luego del pulso de luz, $[^1\text{SH}^+]_0$ y $[^1\text{SH}^+(\text{NP})]_0$, respectivamente, debe estar relacionadas con la misma constante que en el estado fundamental, entonces, $[^1\text{SH}^+(\text{NP})]_0 = K_1 \times [^1\text{SH}^+]_0 \times [\text{NP}]$. Bajo estas condiciones la intensidad de fluorescencia está dada por la ecuación 5.1.

$$I(t) = \kappa \times \left\{ k_{5r} [{}^1\text{SH}^+]_0 \times e^{-\frac{t}{\tau_1}} + k_{6r} \times K_1 \times [{}^1\text{SH}^+]_0 \times [\text{NP}] \times e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right\} \quad \text{ec. 5.1}$$

En esta ecuación κ es una constante de proporcionalidad, y τ_1 y τ_2 son los tiempos de vida de ${}^1\text{SH}^+$ y ${}^1\text{SH}^+(\text{NP})$, respectivamente. La ecuación 5.1 predice un decaimiento biexponencial de la intensidad de fluorescencia. Sin embargo, hemos observado decaimientos monoexponenciales. Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta que el programa de análisis no puede distinguir entre las dos componentes del decaimiento biexponencial debido a la similitud entre τ_1 y τ_2 . Si τ_2 es menor que τ_1 , entonces el aumento de $[\text{NP}]$ conduce a un incremento en el segundo término de la ecuación 5.1, haciendo el decaimiento de fluorescencia más rápido, lo que resulta en un valor menor de τ_F obtenido por el programa de análisis.



Esquema 5.1: Mecanismo de reacción propuesto para la irradiación de la safranina-T (SH^+) en suspensiones coloidales de nanopartículas. El proceso (1) corresponde a la adsorción reversible del estado fundamental del colorante sobre las nanopartículas para dar el colorante adsorbido. Las reacciones (2) y (3) representan la absorción de luz para dar el estado excitado de la SH^+ libre y adsorbida. La reacción (4) muestra el proceso de adsorción reversible del colorante; los procesos (5) y (6) muestran los decaimientos radiativo (r) y no radiativo (nr) de primer orden de ${}^1\text{SH}^+$ y ${}^1\text{SH}^+(\text{NP})$, respectivamente. La reacción (7) representa la abstracción de átomos de H del grupo orgánico. P, P' y P'' son los productos de las reacciones (5nr), (6nr) y (7), respectivamente.

A fin de encontrar evidencias que apoyen el mecanismo propuesto, se realizaron simulaciones con computadora. Para esto se eligió $[^1\text{SH}^+]_0 = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$ y se calculó $[^1\text{SH}^+(\text{NP})]_0$ como $K_1 \times [^1\text{SH}^+]_0 \times [\text{NP}]$. Los valores de k_5 se mantuvieron constantes e iguales a la recíproca de τ_F medida en el solvente puro o mezcla de solventes correspondiente. Los valores de K_1 y k_6 usado en las simulaciones se muestran en la Tabla 5.1. En la Figura 5.4 se muestran los τ_F^{-1} obtenidos con la simulación.

Constante	NP1 en acetonitrilo: buffer	SiO ₂ en acetonitrilo: buffer	SiO ₂ en acetonitrilo
$K_1^{(a)}$	$(9,2 \pm 0,8) \times 10^4$	$(7,2 \pm 0,8) \times 10^5$	$(3,0 \pm 0,1) \times 10^4$
k_5/s^{-1}	$3,49 \times 10^8$	$3,49 \times 10^8$	$2,7 \times 10^8$
$k_6/\text{s}^{-1}^{(b)}$	$(6,2 \pm 0,2) \times 10^8$	$(3,9 \pm 0,1) \times 10^8$	$(5,0 \pm 0,5) \times 10^8$

Tabla 5.1: Constantes de velocidad y de equilibrio empleadas para las simulaciones realizadas con computadora para los experimentos de fluorescencia de safranina-T.

^(a) Para calcular las barras de error en K_1 se mantuvo constante k_6 y se varió K_1 . ^(b) En este caso se mantuvo constante K_1 para estimar en error en k_6 .

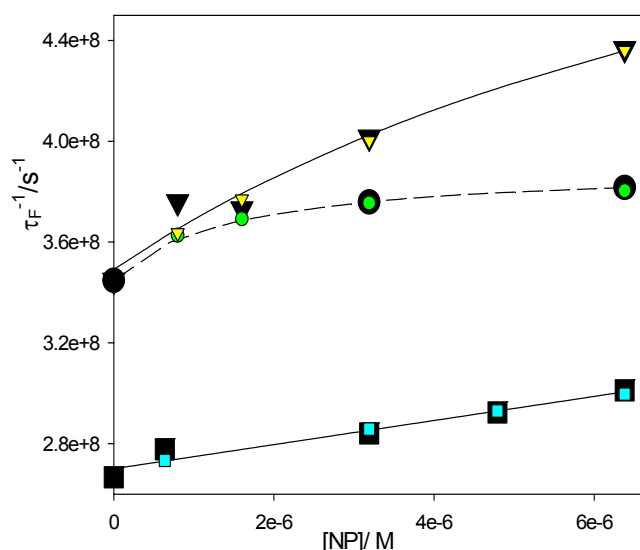


Figura 5.4: Gráfico de la inversa del tiempo de vida de fluorescencia de safranina-T, τ_F^{-1} , vs. la concentración molar de nanopartículas, $[NP]$, para suspensiones de: NP1 en acetonitrilo: buffer fosfato 1:1 (▼); SiO₂ en acetonitrilo: buffer fosfato 1:1 (●); y SiO₂ en acetonitrilo (■). Los símbolos en colores representan los datos obtenidos de las simulaciones realizadas por computadora.

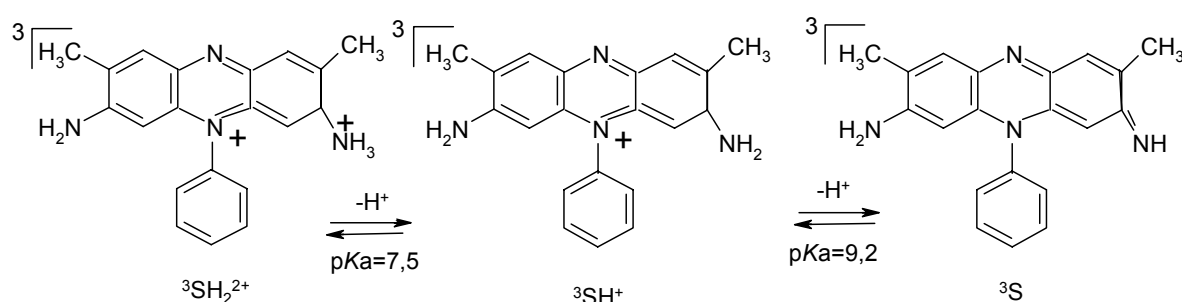
En literatura se ha investigado la adsorción de trietilamina (TEA)⁴ en la interface sílice/CH₃CN utilizando las sondas moleculares trans-4-[4-(dibutilamino)estiril]-1-(3-sulfo- propil) piridinio (DP) y ioduro de trans-4-[4-(dibutilamino)- estiril]-1-metilpiridinio (DMP⁺I⁻). Estos autores encontraron que los cationes DMP⁺ están adsorbidos en los sitios SiO⁻ por interacción carga-carga, mientras que las moléculas DP están adsorbidas en los sitios SiOH formando enlaces hidrógeno. La adsorción de las moléculas DP o los cationes DMP⁺ sobre los Si(CH₃)₃ terminales en la interfaz sílice/CH₃CN está por debajo del límite de detección del sistema de generación de segundos armónicos por reflexión (SHG), indicando que los grupos SiOH/ SiO⁻ son los responsables de la adsorción de estas especies. Suponiendo un mecanismo similar al de la adsorción de DMP⁺ para la sonda catiónica SH⁺, puede explicarse cualitativamente que el valor de K_1 obtenido en

suspensiones de SiO_2 sea mayor que el obtenido en suspensiones de NP1 en acetonitrilo: buffer fosfato (ver Tabla 5.1).

Xu et al.⁴ proponen que para suspensiones en CH_3CN , el par de electrones libres del átomo de nitrógeno del solvente puede aceptar reversiblemente un protón de los grupos SiOH de la interfaz para dar grupos SiO^- en la superficie. Esto quiere decir que aún en ausencia de buffer, puede haber una interacción carga- carga entre los sitios SiO^- y el sustrato catiónico. De acuerdo a esto, sólo una pequeña fracción del total de los grupos silanoles deben estar desprotonados en la interfaz sílice/ CH_3CN . Estos resultados pueden ser los responsables del menor valor de K_1 encontrado para la adsorción de SH^+ sobre SiO_2 suspendida en CH_3CN puro.

5.2. Reacción de estados triplete de safranina-T con nanopartículas modificadas

Los equilibrios ácido-base entre las distintas especies de los tripletes de safranina-T en solución acuosa fueron estudiados en la literatura². Las tres especies en distinto grado de protonación se muestran en el Esquema 5.2. En ese trabajo se encontró que la irradiación de soluciones de safranina-T en el intervalo de pH entre 4,8 y 10,4 da como resultado la especie $^3\text{SH}^+$ con un rendimiento cuántico independiente del pH de 0,28. Esta especie en soluciones ácidas conduce a la formación de $^3\text{SH}_2^{2+}$ y en soluciones alcalinas a la especie ^3S , ocurriendo ambos procesos en la escala de los microsegundos. Los máximos de absorción y coeficientes de absorción molar de las tres formas ácido-base de los estados triplete de la safranina-T se resumen en la Tabla 5.2. Por esta razón, a fin de reducir el número de especies presentes en aquellos experimentos en los que se investigue la interacción de los estados triplete de la safranina-T con las nanopartículas modificadas se trabajó en dispersiones coloidales de las nanopartículas en soluciones de safranina-T en acetonitrilo en lugar de mezclas de acetonitrilo: buffer fosfato.



Esquema 5.2: Equilibrio ácido-base del estado triplete de la safranina- T.

Especies	$\lambda_{\text{max}}/ \text{nm}$	$\varepsilon_{\text{T}}/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
$^3\text{SH}^{2+}$	390	12500
	660	20000
$^3\text{SH}^+$	820	16200
^3S	650	8000

Tabla 5.2: Coeficientes de absorción de las especies del estado triplete de la safranina- T.²

Islam et al.⁵ investigaron la abstracción de H por fotólisis de safranina-T en presencia de diversos donores de H y encontraron que la especie $^3\text{SH}^+$, cuando abstrae un átomo de H forma la especie SH_2^{++} que presenta un máximo de absorción a 720 nm. La constante de velocidad de la reacción de abstracción de H de $^3\text{SH}^+$ al fenol medida en etanol es $7,7 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ⁵. En la Tabla 5.3 se presentan algunos valores de energías de disociación de enlaces que nos servirán para discutir posibles reacciones de abstracción de H desde $^3\text{SH}^+$. Además Islam et al. observaron que para una serie de fenoles sustituidos al aumentar la capacidad donora de electrones de los sustituyentes aumenta la constante de velocidad de abstracción de H por parte de $^3\text{SH}^+$.

Enlace	Compuesto	BDE (energía de disociación, kJmol ⁻¹)
C-H	Acetonitrilo	389 ⁶
O-H	Fenol	373 ⁷
C-H metilénico	Alcohol bencílico	331 ⁸
C-H metilénico	N,N-dimetilanilina	384 ⁹

Tabla 5.3: Energías de disociación de varios enlaces.

De los datos de la Tabla 5.3 puede concluirse que si $^3\text{SH}^+$ es capaz de abstraer un átomo de H del fenol cuya energía de disociación del enlace O-H es 373 kJmol⁻¹, también podría ser capaz de abstraer un átomo de H del acetonitrilo cuya energía de disociación del enlace C-H es similar (389 kJmol⁻¹).

Reacción de abstracción de H del CH₃CN por los estados triplete de la safranina- T

Se realizaron experimentos de láser flash fotólisis con soluciones de safranina-T en acetonitrilo saturadas con Ar. Se tomaron señales de absorción en el intervalo de longitudes de onda entre 300 y 850 nm. En la zona entre 450 y 560 nm la alta absorbancia del estado fundamental de la safranina-T, que es mucho mayor que la del triplete (región de recuperación del blanqueo del estado fundamental), no permitió la obtención de señales. En la Figura 5.5 se muestran las señales obtenidas a 730 y 830 nm. Los espectros de absorción tomados a distintos tiempos después del pulso del láser se muestran en la Figura 5.6.

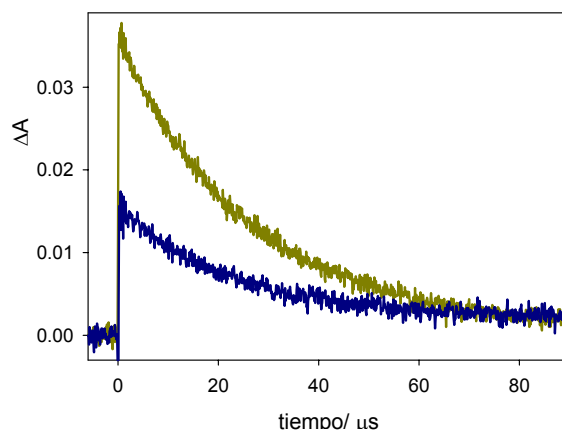


Figura 5.5: Perfiles de absorción a 730 (—) y 830 nm (—) en acetonitrilo, obtenidos mediante experimentos de láser flash fotólisis para una solución de safranina- T.

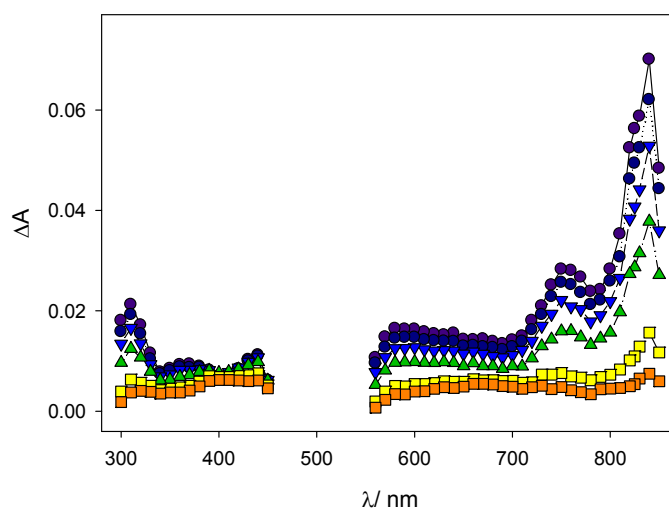


Figura 5.6: Espectros de absorción de la safranina- T a distintos tiempos luego del pulso del láser ($\lambda = 532$ nm), a: 2 μs ; 5 μs ; 10 μs ; 20 μs , 50 μs y 75 μs , de arriba hacia abajo.

Como puede verse en la Figura 5.6, el espectro tomado inmediatamente después del pulso del láser coincide con el publicado para $^3\text{SH}^+$ y fue asignado a esta especie.

El análisis de las señales mediante el programa bilineal indica que todas las trazas obtenidas pueden expresarse como la combinación lineal de dos especies cuyos espectros y cinéticas se muestran en la Figura 5.7.

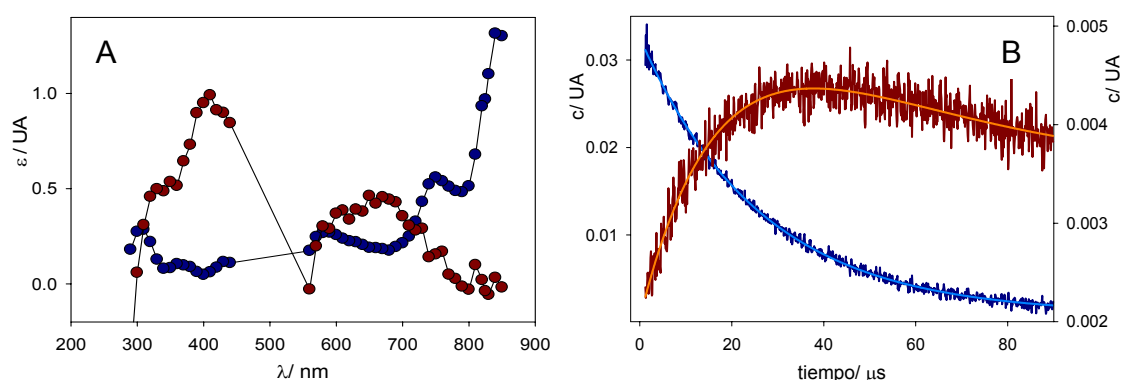


Figura 5.7: **A:** Coeficientes de absorción obtenidos mediante el análisis de regresión bilineal con los datos experimentales, $^3\text{SH}^+$ (●) y $\text{SH}_2^{\bullet+}$ (●). **B:** Perfiles cinéticos para las dos especies obtenidos con el análisis de regresión bilineal.

Una de las especies, que se asigna a $^3\text{SH}^+$ presenta un decaimiento exponencial con una constante aparente de $3,8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. La segunda especie se forma a partir del decaimiento de $^3\text{SH}^+$ y decae aproximadamente un 10% de la concentración inicial en la ventana de tiempo de los experimentos. Esta última especie presenta un máximo de absorción a 690 nm y por similitud con lo publicado por Islam et al.⁵ se asigna a $\text{SH}_2^{\bullet+}$, formada cuando $^3\text{SH}^+$ abstrae un átomo de H al acetonitrilo. Teniendo en cuenta la densidad y la masa molar del acetonitrilo, se calcula una concentración de 19,5 M para este solvente puro o en soluciones

diluidas. A partir de este dato y de la constante aparente observada para el $^3\text{SH}^+$, suponiendo que la principal vía de decaimiento es la abstracción de H se obtiene una constante de quenching bimolecular para la abstracción de H de $1,9 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Reacciones de los estados triplete de la safranina- T con NP2 y NP3

Las posibilidades de abstracción de H y de transferencia de energía en el caso de la interacción de los estados triplete de la safranina-T con las nanopartículas NP2, NP3 y NP4 hacen que estos sistemas sean complejos, ya que deben considerarse varias especies (estados triplete, radicales de los grupos orgánicos de las nanopartículas formados por abstracción de H y transferencia de carga, radicales $\text{SH}_2^{\cdot+}$ y SH^{\cdot}). Por esta razón para lograr un mejor entendimiento de los mismos fue necesario contar con experimentos “blanco” en los que en lugar de las suspensiones coloidales de las nanopartículas se emplearon soluciones los alcoholes que fueron empleados para sus síntesis.

Se realizaron experimentos de láser flash fotólisis con soluciones de safranina-T en acetonitrilo saturadas con Ar en presencia de los alcoholes bencílico y 4-metoxibencílico y en suspensiones coloidales de las nanopartículas NP2 y NP3. Los espectros de absorción tomados a distintos tiempos después del disparo del láser se muestran en la Figura 5.8.

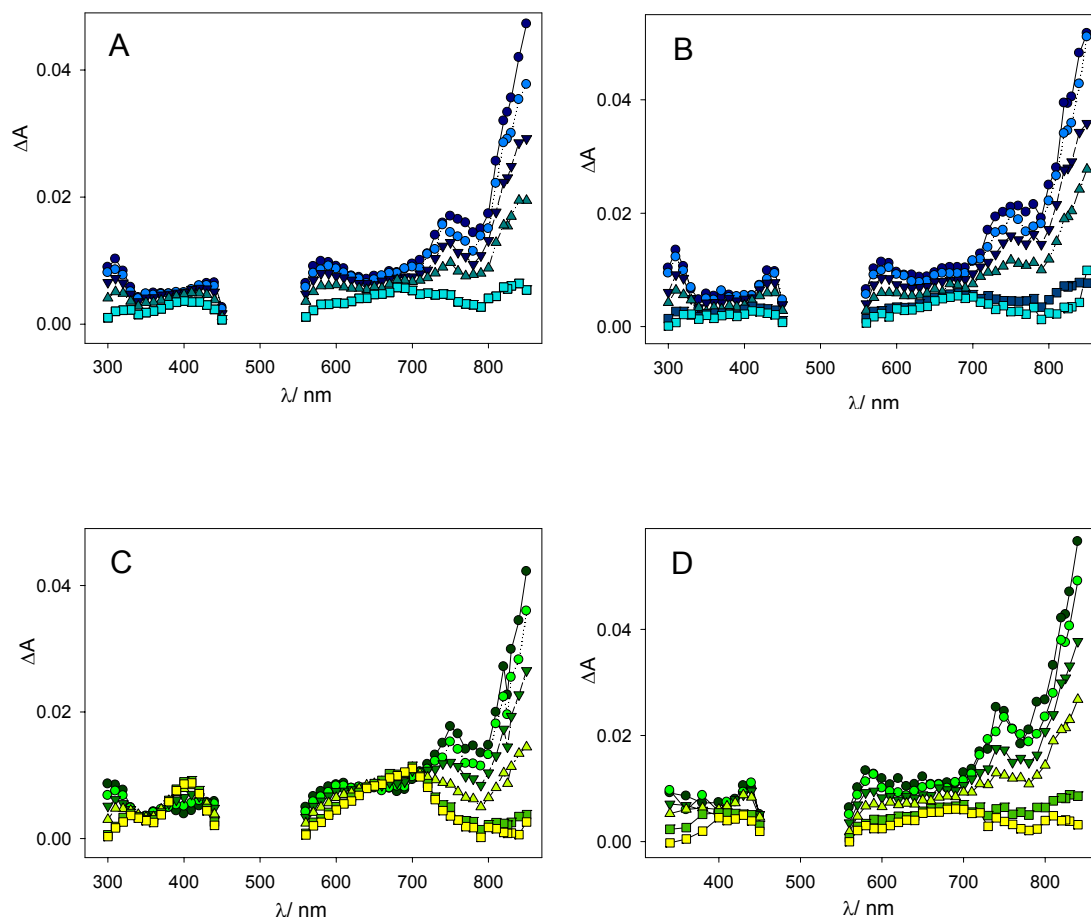


Figura 5.8: Espectros de absorción de la safranina- T en presencia de **A:** Alcohol bencílico; **B:** NP2; **C:** Alcohol 4-metoxibencílico; **D:** NP3 a distintos tiempos luego del pulso del láser ($\lambda = 532 \text{ nm}$), $2 \mu\text{s}$; $5 \mu\text{s}$; $10 \mu\text{s}$; $20 \mu\text{s}$, $50 \mu\text{s}$ y $75 \mu\text{s}$, de arriba hacia abajo.

En cada caso el análisis de las señales en el intervalo de longitudes de onda 620 - 850 nm mediante el programa bilineal indica que todas las trazas obtenidas pueden expresarse como la combinación lineal de dos especies cuyos espectros coinciden con los de $^3\text{SH}^+$ y SH_2^{*+} , formándose esta última especie cuando abstrae

un átomo de H al acetonitrilo o a los grupos orgánicos sobre la superficie de las nanopartículas. Las constantes de decaimiento de $^3\text{SH}^+$ coinciden dentro del error experimental con las constantes de formación de $\text{SH}_2^{\cdot+}$, como puede verse en la Tabla 5.4.

Los análisis con el programa bilineal se realizaron en la zona de 620 - 850 nm debido a que en este intervalo de longitudes de onda no absorben los radicales orgánicos que se forman como producto de las reacciones de abstracción de H o transferencia de carga ni el radical semi-reducido de la safranina.

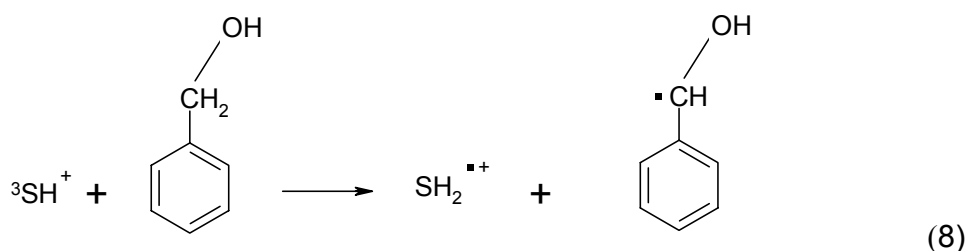
Sustrato añadido	$k_{\text{dec}}(^3\text{SH}^+) / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{form}}(\text{SH}_2^{\cdot+}) / \text{s}^{-1}$
ninguno	$3,8 \times 10^4$	$3,8 \times 10^4$
Alcohol bencílico	$4,2 \times 10^4$	$6,2 \times 10^4$
Alcohol 4-metoxibencílico	$5,6 \times 10^4$	$6,1 \times 10^4$
Alcohol 4-N,N dimetilbencílico	$3,6 \times 10^4$	$4,1 \times 10^4$
NP2	$3,8 \times 10^4$	$3,6 \times 10^4$
NP3	$3,8 \times 10^4$	$3,9 \times 10^4$
NP4	$6,4 \times 10^4$	$4,4 \times 10^4$

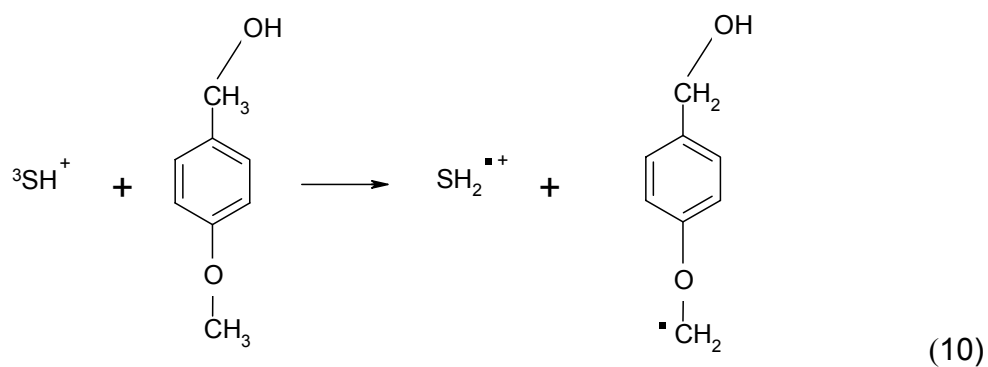
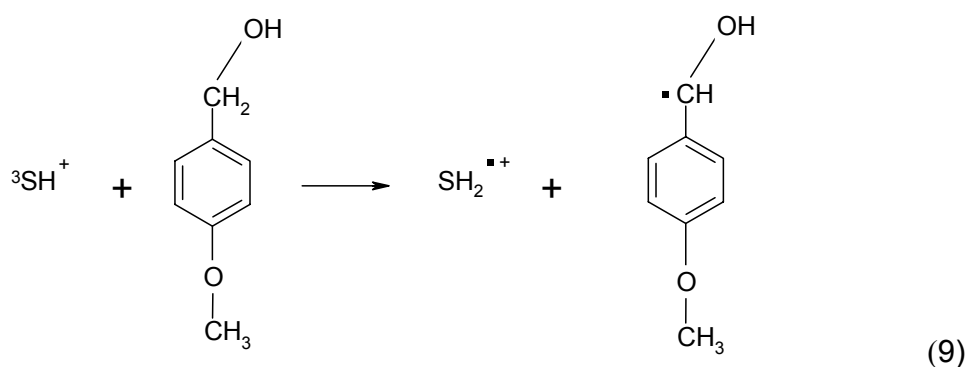
Tabla 5.4: Cinéticas de $^3\text{SH}^+$ y $\text{SH}_2^{\cdot+}$ obtenidas con el programa bilineal.

A partir de las constantes de decaimiento de $^3\text{SH}^+$ en soluciones 0,288 M y 0,219 M de los alcoholes bencílico y 4-metoxibencílico respectivamente (Tabla 5.4),

pueden estimarse las constantes de velocidad bimoleculares para las reacciones de $^3\text{SH}^+$ y los alcoholes. Los valores obtenidos son $1,4 \times 10^4$ y $7,1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para los alcoholes bencílico y 4-metoxibencílico, respectivamente. En las suspensiones de NP2 ($1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$) y NP3 ($1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$) la especie $^3\text{SH}^+$ no decae más rápidamente que en ausencia de las partículas, por lo que la reacción de los estados triplete de safranina-T con los grupos orgánicos de las partículas es despreciable. Este resultado puede explicarse teniendo en cuenta las bajas constantes de velocidad bimoleculares medidas para los alcoholes y el valor de %OG correspondiente a las nanopartículas.

A partir de la energía de disociación del enlace C-H que figura en la Tabla 5.3 para el grupo metilénico del alcohol bencílico y el efecto de la capacidad donora de electrones de los sustituyentes en fenoles sustituidos sobre la constante de velocidad por abstracción de H de $^3\text{SH}^+$ ⁵, es de esperar que las reacciones entre $^3\text{SH}^+$ y los alcoholes bencílico y 4-metoxibencílico incluyan como vía de reacción a la abstracción de H (reacciones (8) - (10)).





En la reacción (10) se muestra que otro producto podría ser el radical en el que el H fue abstraído del grupo metoxi.

Islam et al.⁵ investigaron la transferencia de carga desde diversos donores de electrones hacia $^3\text{SH}^+$ y encontraron que como resultado de la reacción aparecía una nueva banda de absorción con máximo a 440 nm que fue asignada a la especie semi-reducida de la safranina-T (SH^{\bullet})¹⁰.

En los siguientes párrafos se evaluará si la transferencia de carga es una vía posible de reacción alternativa a la abstracción de H en los casos de los alcoholes bencílico y 4-metoxibencílico, ya que en nuestras condiciones experimentales vimos que la reacción no se produce con las correspondientes nanopartículas. Tengamos en cuenta que el anillo bencénico del alcohol 4-metoxibencílico tiene un sustituyente donador de electrones por lo que el correspondiente radical catión está estabilizado respecto del radical catión del alcohol bencílico^{11,12}, resultando más favorecidas las reacciones de oxidación de un electrón en el caso del alcohol 4-metoxibencílico.

Como se mencionó en el Capítulo 4, la variación de energía libre standard $\Delta_{ET}G^0$ para una reacción de transferencia de electrones que involucre un estado triplete excitado puede expresarse con la ecuación 5.2, que relaciona el potencial rédox E^0 del aceptor (SH^+) y del donador ($X =$ grupo orgánico), y la energía del triplete de la safranina-T, ΔE_{oo} en $Jmol^{-1}$. Donde el trabajo electrostático (w) explica la atracción coulombica entre los productos, e es la carga del electrón y N_A es el Número de Avogadro. En este caso el término coulombico vale cero ya que uno de los productos no posee carga eléctrica.

$$\Delta_{ET}G^0 = N_A \times (e \times E^0(X^{\cdot+} / X) - e \times E^0(SH^+ / SH^{\cdot}) + w(X^{\cdot+}SH^{\cdot})) - \Delta E_{oo} \text{ Ec. 5.2}$$

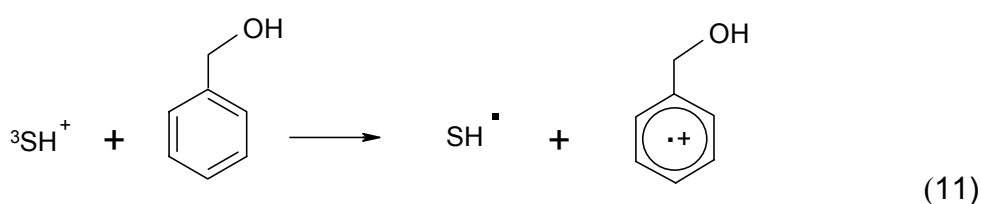
$E^0(SH^+/SH^{\cdot}) = (-0,35 \pm 0,02)$ V vs. NHE¹³. Para $E^0(X^+/X) = 2,18$ V vs. NHE para el alcohol bencílico¹⁴ y $1,98$ V vs. NHE¹⁵ para el alcohol 4-metoxibencílico. Para ΔE_{oo} para el triplete tomamos $1,83$ eV en CH_3CN ⁵.

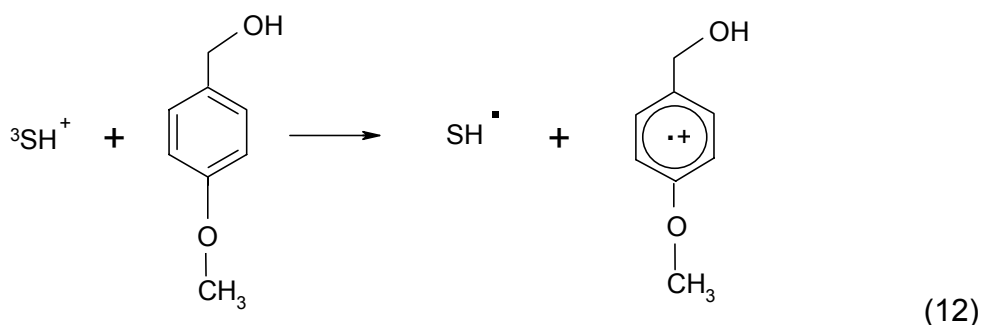
Con estos datos se calculan los valores de $\Delta_{ET}G^0$ que se listan en la Tabla 5.5.

	$E^{\circ} (X^{\cdot+}/X) (V) \text{ vs. ENH}$	$\Delta_{ET}G^{\circ} (kJmol^{-1})$
Alcohol bencílico	2,18	68
Alcohol 4-metoxibencílico	1,98	48
Alcohol 4-N,N dimetilbencílico	0,89 ^(a)	-57

Tabla 5.5: Valores de $\Delta_{ET}G^{\circ}$ para las reacciones entre la safranina- T y los diferentes alcoholes. ^(a) Ver Capítulo 4.

Para algunos sistemas con valores de $\Delta_{ET}G^{\circ}$ positivos y menores a 50 kJmol^{-1} se ha verificado la existencia de reacciones reversibles de transferencia de carga por lo que esta vía de reacción no debe descartarse^{16,17,18}. Aunque para el alcohol bencílico el valor de $\Delta_{ET}G^{\circ}$ estimado es 68 kJmol^{-1} existen evidencias experimentales de que la reacción ocurre ya que se observa absorción a tiempos largos alrededor de 440 nm. La reacciones (11) y (12) muestran la transferencia de carga entre los estados triplete de la safranina-T y el alcohol bencílico y 4-metoxibencílico, respectivamente.





Es decir, que las vías posibles de reacción de safranina-T con los alcoholes bencílico y 4-metoxibencílico son la abstracción de H y la transferencia de carga. A tiempos $\geq 50 \mu\text{s}$ después del disparo del láser se observa una absorción remanente que puede presentar una contribución tanto del radical semi-reducido de la safranina-T (SH^\bullet)¹⁰ como a los radicales cationes ya que estos absorben en la región entre 400 nm y 500 nm¹⁹, lo que confirma la reacción de transferencia de carga. En la Figura 5.9 se muestran los espectros a 50 y 75 μs después del disparo del láser obtenidos con soluciones de safranina-T en presencia de los alcoholes bencílico y 4-metoxibencílico en el intervalo de longitudes de onda 300 - 450 nm.

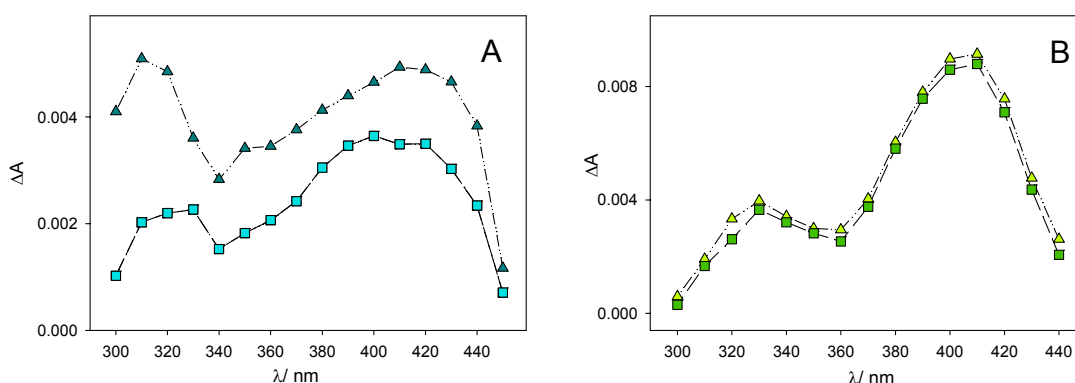


Figura 5.9: Espectros de absorción de la safranina-T en presencia de **A:** Alcohol bencílico; **B:** Alcohol 4-metoxibencílico a distintos tiempos luego del pulso del láser 50 μs (arriba) y 75 μs (abajo).

Reacciones de los estados tripletes de la safranina- T con NP4

Se realizaron experimentos de láser flash fotólisis con soluciones de safranina en acetonitrilo saturadas en argón con varias concentraciones de alcohol 4-N,N-dimetilbencílico. Del análisis de trazas a 825 nm, donde absorbe exclusivamente la especie $^3\text{SH}^+$ se obtuvo el valor de la constante de velocidad para la reacción de $^3\text{SH}^+$ y el alcohol 4-N,N-dimetilbencílico. En la Figura 5.10 se muestra el gráfico de la inversa del tiempo de vida del triplete de la safranina- T ($1/\tau$) vs. [alcohol 4-N,N-dimetilbencílico]. A partir de la pendiente del ajuste lineal de los datos se obtiene un valor de $(5,7 \pm 0,6) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

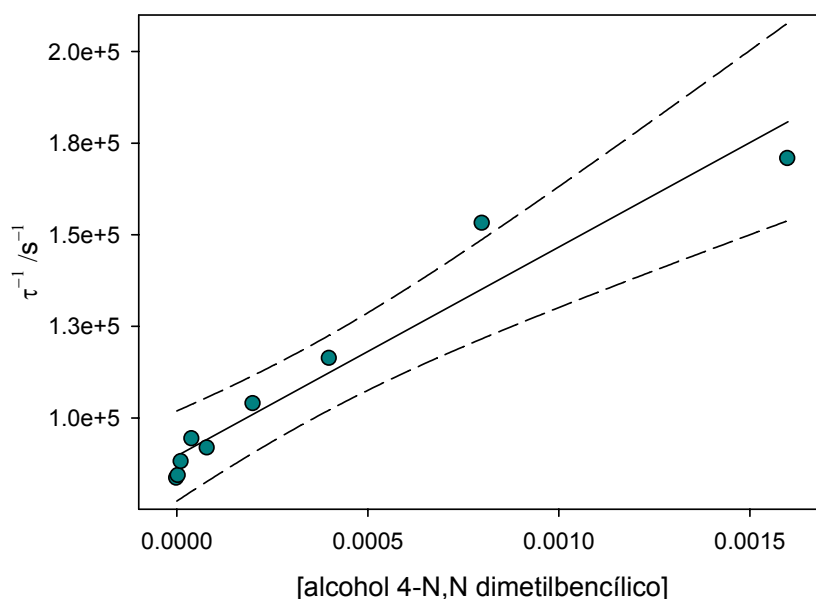


Figura 5.10: Gráfica para determinación de la constante de velocidad para la reacción de $^3\text{SH}^+$ y el alcohol 4-N,N-dimetilbencílico. Las líneas punteadas muestran el intervalo de confianza del 99%.

Se realizaron experimentos de láser flash fotólisis con soluciones de safranina-T en acetonitrilo saturadas con Ar en presencia del alcohol 4-N,N-dimetilbencílico y en suspensiones coloidales de las nanopartículas NP4. En la Figura 5.11, se muestran los espectros de absorción tomados a distintos tiempos después del disparo del láser.

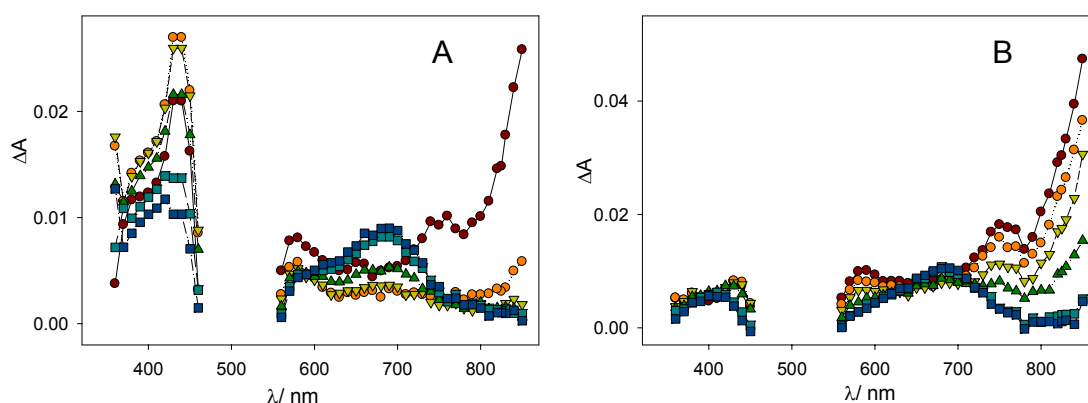
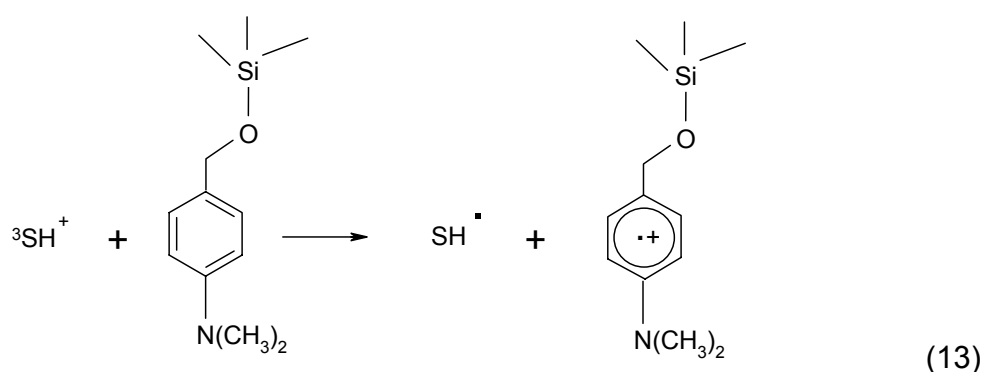


Figura 5.11: Espectros de absorción a distintos tiempos luego del pulso del láser ($\lambda = 532$ nm), en presencia de **A:** alcohol 4-N,N-dimetilbencílico. **B:** NP4; a: 2 μ s; 5 μ s; 10 μ s; 20 μ s, 50 μ s y 75 μ s, de arriba hacia abajo.

Las NP4 están derivatizadas con el alcohol 4-N,N-dimetilbencílico, cuyo sustituyente del anillo bencénico es un excelente donador de electrones, por lo que el correspondiente radical catión está estabilizado^{11,12}. La absorción a tiempos largos en el intervalo entre 400 y 500 nm en experimentos en presencia del alcohol o de las NP4 puede atribuirse a la formación de la especie semi-reducida de la safranina-T, con máximo de absorción a 440 nm¹⁰, y a los radicales cationes de los grupos orgánicos que también absorben en esa zona¹⁹ (ver Figura 5.11). Se realizaron los cálculos de $\Delta_{ET}G^0$ para el alcohol 4-N,N-dimetilbencílico. Tomando para $E^0(X^+/X)$ el valor utilizado en el Capítulo 4, 0,89 V (CH₃CN) vs. NHE,^{20,21} el valor calculado

es -57 kJmol^{-1} (Tabla 5.5), lo que muestra que la transferencia de carga es una posible vía de reacción entre los estados triplete de la safranina-T y el alcohol 4-N,N-dimetilbencílico.

La reacción (13) muestra la reacción de transferencia de carga desde las NP4 hacia la safranina-T.



En los experimentos con el alcohol 4-N,N-dimetilbencílico y con las NP4 se observa a tiempos largos un aumento de la absorbancia alrededor de 700 nm que puede asignarse $\text{SH}_2^{\bullet+}$ con máximo de absorción a 720 nm ⁵. Para explicar este comportamiento se realizó un análisis con el programa bilineal en la zona de longitudes de onda entre 620 y 850 nm, las trazas obtenidas pueden expresarse como la combinación lineal de dos especies cuyos espectros coinciden con los de ${}^3\text{SH}^+$ y $\text{SH}_2^{\bullet+}$, formada esta última especie cuando abstrae un átomo de H del alcohol o del grupo orgánico de la nanopartícula. En la Tabla 5.4 se muestran las constantes de decaimiento de ${}^3\text{SH}^+$ y las constantes de formación de $\text{SH}_2^{\bullet+}$.

En la Figura 5.12 se muestran los perfiles cinéticos de las dos especies junto a los espectros de absorción de las mismas.

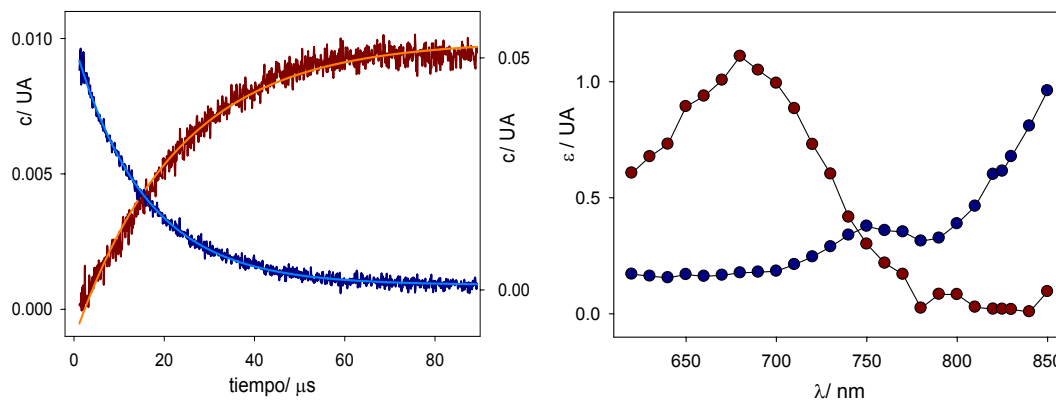
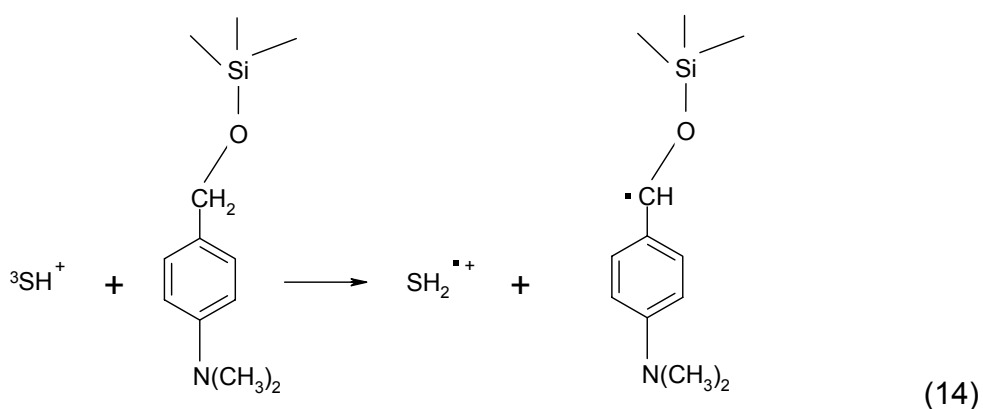
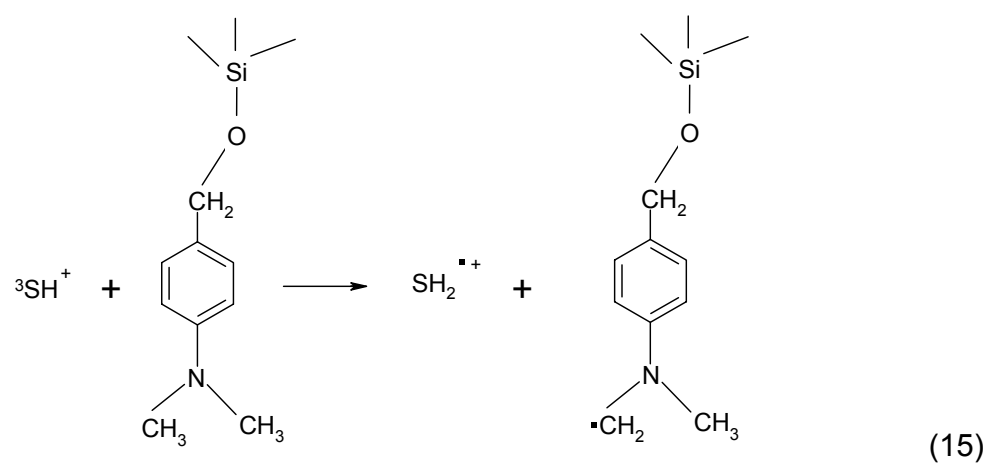


Figura 5.12: **A:** Perfiles cinéticos para las dos especies obtenidos con el análisis de regresión bilineal. **B:** Coeficientes de absorción obtenidos mediante el análisis de regresión bilineal con los datos experimentales, ³SH⁺ (●) y SH₂^{•+} (●).

Las reacciones (14) y (15) muestran que además de la transferencia de carga la abstracción de H es una de las vías de reacción observadas entre los estados triplete de la safranina-T y las NP4.





Cálculo de la constante difusional entre los estados excitados de la safranina- T y las nanopartículas

Con el fin de comparar las constantes de velocidad determinadas en las reacciones que involucran soluciones de safranina- T en dispersiones coloidales de las nanopartículas estudiadas en este trabajo de tesis con la correspondiente a la controlada por difusión se utilizó la ecuación de Smoluchowski^{3,22,23}, donde la constante de velocidad de la reacción elemental entre el reactivo A en solución y el reactivo B inmovilizado sobre la superficie de una partícula esférica S, está dada por la ecuación 5.3.

$$k_{A,B} = \frac{4\pi N_{AV} R_{A+S} D_{A+S}}{1000} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{ec. 5.3}$$

Donde N_{AV} es el número de Avogadro, R_{A+S} es la suma de los radios de la especie A y de la partícula S, D_{A+S} es el coeficiente de difusión mutuo dado por la suma $D_A + D_S$. El factor de Arrhenius, $\exp(-E_a/kT)$, corrige por las colisiones que no resultan en reacción.

Para estas reacciones la difusión de las nanopartículas es mucho más lenta que la del colorante y por lo tanto, $D_{A+S} \approx D_A = 1,63 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ²⁴. El radio promedio de las partículas (3,5 nm) es mucho mayor que el tamaño de la molécula de safranina-T, de forma tal que R_{A+S} está dado prácticamente por el radio de las nanopartículas. Los experimentos de TEM muestran la agregación de las nanopartículas, y por lo tanto en promedio $R_{A+S} \geq R_S = 3,5 \times 10^{-7} \text{ cm}$ y el factor pre-exponencial, es decir el valor de la constante de velocidad controlada por difusión para estas reacciones es $k_{dif} \geq 4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Los procesos que requieren la difusión mutua de especies de safranina-T y nanopartículas presentaron, como era de esperar, constantes de velocidad menores al límite difusional.

5.3. Desactivación del oxígeno singlete molecular por alcoholes y nanopartículas derivatizadas

El oxígeno singlete es el primer estado excitado de la molécula de O_2 . Tiene fundamental importancia en muchos procesos químicos y biológicos, como oxidaciones fotosensibilizadas, inactivación fotodinámica de virus y células, fototerapia contra el cáncer, fotodegradación de colorantes y polímeros, etc.²⁵

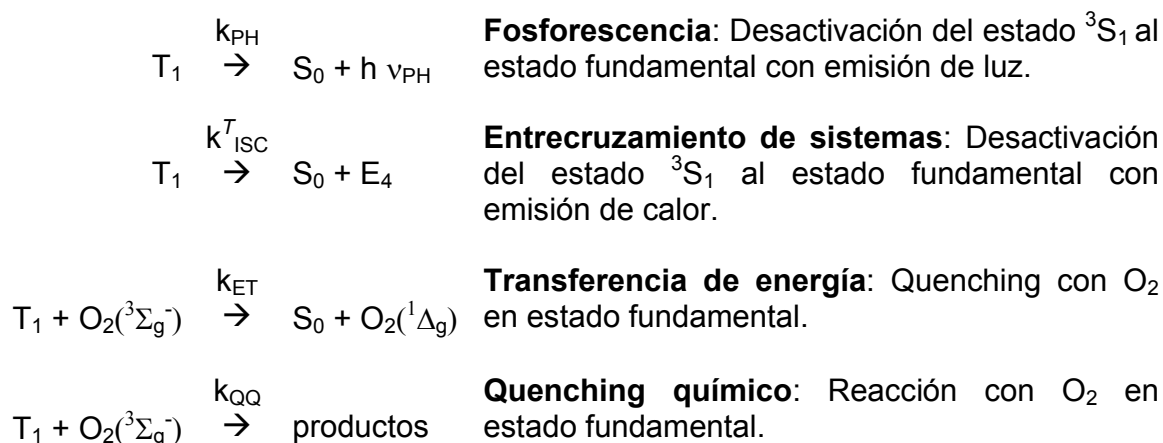
Esta especie puede producirse en la naturaleza y en el laboratorio tanto por métodos físicos como químicos. Puesto que la excitación directa del estado fundamental ($^3\Sigma_g^-$) al estado excitado ($^1\Delta_g$) está prohibida, esta especie suele generarse por transferencia de energía desde un estado triplete de un sensibilizador fotoexcitado. Este proceso incluye varios pasos:

I_a		Absorción de luz por el sensibilizador S que pasa al
$S_0 \rightarrow S_n$		primer estado excitado S_1 o estados superiores S_n .
k'_{IC}		Conversión interna: Desactivación rápida del estado
$S_n \rightarrow S_1 + E_1$		S_n mediante procesos no radiativos ($t < 10^{-13}$ s).
k_{IC}		Conversión interna: Desactivación del estado S_1 al
$S_1 \rightarrow S_0 + E_2$		estado fundamental con emisión de calor.
k_F		Fluorescencia: Desactivación del estado S_1 al estado
$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_F$		fundamental con emisión de luz.
k_{ISC}		Entrecruzamiento de sistemas: Desactivación del
$S_1 \rightarrow T_1 + E_3$		estado S_1 al primer estado excitado triplete.

En este planteo se han despreciado las posibles reacciones químicas de S_1 o S_n . Como la desactivación del estado S_n a S_1 mediante procesos no radiativos es más importante que las otras vías de desactivación del S_n , el rendimiento cuántico de formación de estado triplete del sensibilizador viene dado por la ecuación 5.4.

$$\Phi_T = \frac{k_{ISC}}{k_{IC} + k_F + k_{ISC}} \quad \text{ec. 5.4}$$

Para el estado triplete puede plantearse



La formación de $O_2(^1\Delta_g)$ a partir de quenching por S_1 puede ocurrir solamente cuando la diferencia de energía entre los estados S_1 y T_1 del sensibilizador es igual o mayor que el contenido energético de $O_2(^1\Delta_g)$. El sensibilizador utilizado en estas experiencias fue el Rosa de Bengala y no presenta esta característica.

Una vez formado el $O_2(^1\Delta_g)$ en solución su desactivación puede deberse a varios fenómenos diferentes:

$O_2(^1\Delta_g)$	$\xrightarrow{k_R}$	$O_2(^3\Sigma_g^-) + h \nu_{1270}$	Fosforescencia: Desactivación al estado fundamental con emisión de luz.
$O_2(^1\Delta_g)$	$\xrightarrow{k_{NR}}$	$O_2(^3\Sigma_g^-) + E_\Delta$	Interacción con el solvente: Desactivación al estado fundamental con emisión de calor.
$O_2(^1\Delta_g) + Q$	$\xrightarrow{k_r}$	Productos oxidados	Quenching químico: Desactivación reactiva del $O_2(^1\Delta_g)$ por el sustrato.
$O_2(^1\Delta_g) + Q$	$\xrightarrow{k_q}$	$O_2(^3\Sigma_g^-) + Q$	Quenching físico: Desactivación física del $O_2(^1\Delta_g)$ por el sustrato.

La técnica de fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ resuelta en el tiempo (TRPD) permite evaluar los tiempos de vida del $O_2(^1\Delta_g)$ en ausencia (τ_Δ^0) y en presencia de quencher (τ_Δ), monitoreando el decaimiento del mismo por fosforescencia a 1270 nm. La intensidad de la señal (I) es directamente proporcional a $[O_2(^1\Delta_g)]$ a cualquier tiempo t y decae exponencialmente con un tiempo de vida (τ_Δ), según la ecuación 5.5.

$$I = I_0 e^{-t/\tau_\Delta} \quad \text{ec. 5.5}$$

Realizando medidas en soluciones con diferentes concentraciones de quencher (Q) pueden obtenerse valores de τ_Δ en función de [Q]. Utilizando la ecuación de Stern-Volmer²⁶ (ecuación 5.6) puede obtenerse una recta graficando $1/\tau_\Delta$ vs [Q] cuya pendiente es k_t .

$$\frac{1}{\tau_\Delta} = \frac{1}{\tau_\Delta^0} + k_t \times [Q] \quad \text{ec. 5.6}$$

La constante k_t incluye los dos tipos posibles de desactivación por la presencia de un quencher, como se muestra en la ecuación 5.7.

$$k_t = k_r + k_q \quad \text{ec. 5.7}$$

Debido al carácter electrofílico del $O_2(^1\Delta_g)$, esta especie reacciona preferentemente con sustratos aromáticos con grupos donores de electrones en el anillo bencénico, como los alcoholes 4-metoxibencílico y 4-N,N-dimetilbencílico. Por ello, se estudió la cinética de desactivación del $O_2(^1\Delta_g)$ en soluciones de estos alcoholes y en suspensiones de las nanopartículas derivatizadas con ellos, NP3 y NP4, respectivamente. En todos los casos el solvente empleado fue acetonitrilo.

Las trazas de TRPD del $O_2(^1\Delta_g)$ a 1270 nm ($\lambda^{exc} = 532$ nm) en acetonitrilo, en presencia de los alcoholes y de las nanopartículas se muestran en las Figuras 5.13 y 5.14.

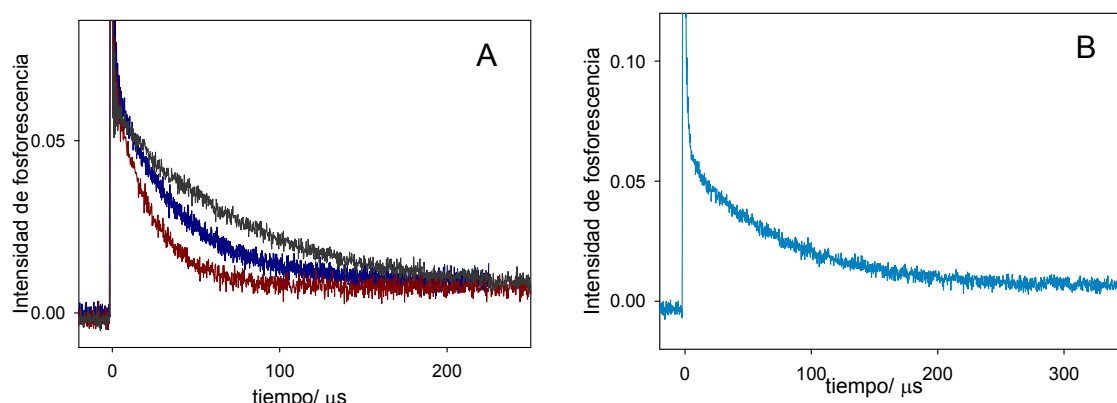


Figura 5.13: Trazas de TRPD en presencia de **A:** RB (—), alcohol 4-metoxibencílico 0,16 M (—) y 0,32 M (—); **B:** NP3 $1,1 \times 10^{-5}$ M.

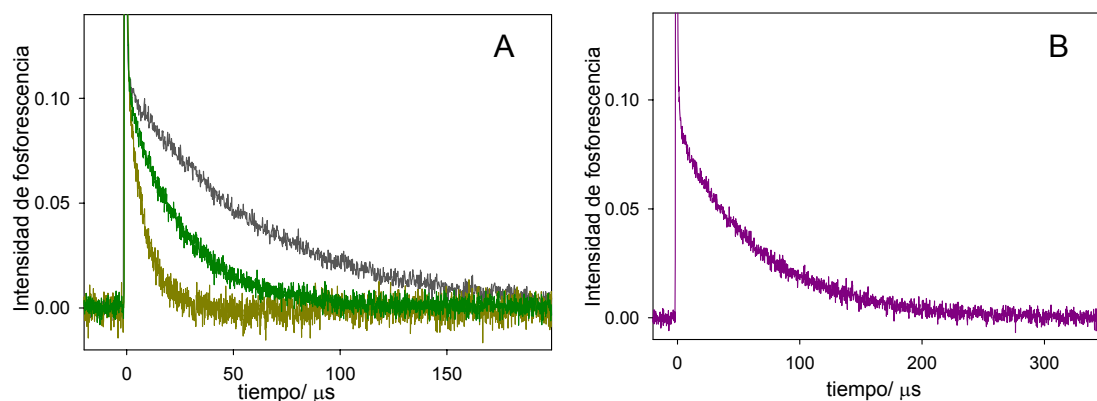


Figura 5.14: Trazas de TRPD en presencia de **A:** RB (—), alcohol 4-N,N-dimetilbencílico $3,55 \times 10^{-6}$ M (—) y $1,42 \times 10^{-8}$ M (—); **B:** NP4 $9,0 \times 10^{-6}$ M.

El valor de (τ_{Δ}^0) obtenido en soluciones de Rosa de Bengala sin el agregado de quenchers fue de (74 ± 3) μs . Este valor concuerda dentro del error experimental con el publicado en la literatura²⁷.

Del análisis de las trazas de fosforescencia resueltas en el tiempo se obtuvo el valor de k_t para los dos alcoholes. Al aumentar la concentración de sustrato adicionado disminuye τ_{Δ} , según la ecuación 5.6²⁸.

En la Figura 5.15 se muestra el gráfico $1/\tau_{\Delta}$ vs. [alcohol 4-metoxibencílico]. A partir de la pendiente del ajuste lineal de los datos se obtiene un valor de k_t de $(1,3 \pm 0,1) \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. También se representa $1/\tau_{\Delta}$ vs. la concentración de NP3 en g L^{-1} .

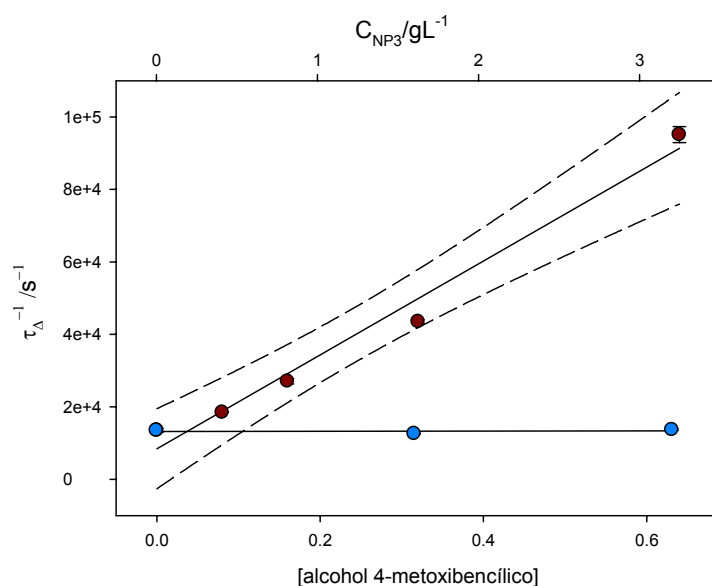


Figura 5.15: Gráfica para determinación de k_t en presencia de alcohol 4-metoxibencílico. Las líneas punteadas muestran el intervalo de confianza del 95%. La línea horizontal muestra que el cambio en el tiempo de vida en presencia de NP3 no fue significativo (ver texto).

En la Figura 5.16 se muestra el gráfico $1/\tau_\Delta$ vs. [alcohol 4-N,N-dimetilbencílico]. A partir de la pendiente del ajuste lineal de los datos se obtiene un valor de k_t de $(8,3 \pm 0,3) \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. También se representa $1/\tau_\Delta$ vs. la concentración de NP4 en gL^{-1} .

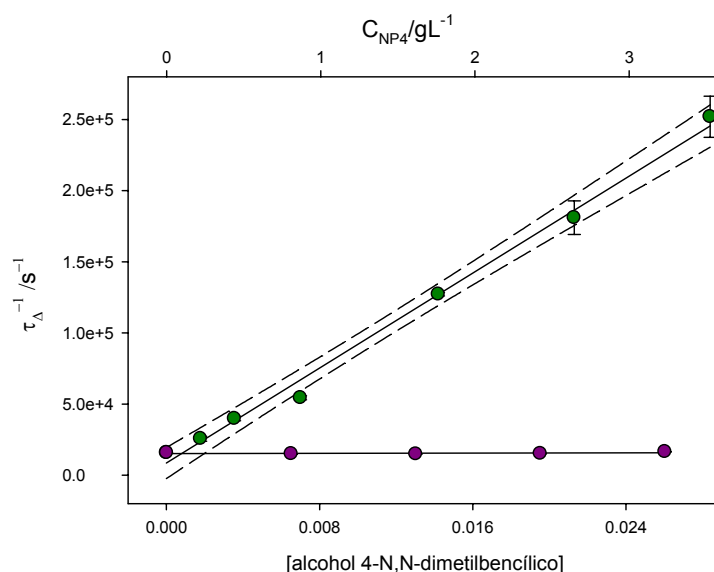


Figura 5.16: Gráfica para determinación de k_t en presencia de alcohol 4-N,N-dimetilbencílico. Las líneas punteadas muestran el intervalo de confianza del 95%. La línea horizontal muestra que el cambio en el tiempo de vida en presencia de NP4 no fue significativo (ver texto).

Cuando se realizaron las experiencias en presencia de nanopartículas en el intervalo de concentraciones entre 0,8 y 3,2 gL^{-1} , el cambio en el tiempo de vida no fue significativo, esto puede atribuirse a que la cantidad de grupos orgánicos en la superficie de la NP es relativamente baja (ver Figuras 5.15 y 5.16). Teniendo en cuenta lo que se muestra en el Capítulo 3 donde las NP3B tienen un 15% de grupos orgánicos en la superficie y las NP4 tienen un 12% de grupos orgánicos, para la concentración más alta de nanopartículas (3,2 gL^{-1}) se obtiene un valor de $4,1 \times 10^{-3}$ M de grupos orgánicos para las NP3 y un $2,9 \times 10^{-3}$ M para las NP4. En las experiencias en presencia de los alcoholes (Figuras 5.13 y 5.14), la concentración de quencher más baja utilizada fue $8,02 \times 10^{-2}$ M y $1,78 \times 10^{-3}$ M para los alcoholes 4-metoxibencílico y 4-N,N-dimetilbencílico, respectivamente, y en estos casos no se observó una reducción de τ_A respecto de los valores obtenidos en ausencia de los

alcoholes. Esto explica por qué aún en la concentración más alta empleada en los experimentos con nanopartículas no se observó quenching de fosforescencia.

Conclusiones

La técnica de single photon counting se utilizó para obtener información sobre la adsorción de la safranina- T sobre las nanopartículas de SiO₂ y NP1.

Mediante la aplicación del programa bilineal a las trazas obtenidas en experimentos de laser flash-fotólisis en suspensiones de las nanopartículas en presencia de safranina-T fue posible conocer en forma detallada las cinéticas de reacción de los estados triplete de la safranina-T con los grupos orgánicos de las nanopartículas y los espectros de absorción de las especies intermediarias producidas.

El grado de cobertura de las nanopartículas no aporta suficiente cantidad de grupos orgánicos en las suspensiones coloidales de las nanopartículas como para afectar la cinética de decaimiento del oxígeno singlete en estos sistemas.

Referencias

- ¹ Kammler, H.; Beaucage, G.; Mueller, R. *Langmuir* **2004**, 20, 1915.
- ² Borsarelli, C.; Bertolotti, S. G.; Previtali, C. M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, 1, 574.
- ³ Shield, S. R.; Harris J. M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8527.
- ⁴ Xu, Z.; Li, J.; Dong, Y. *Langmuir* **1998**, 14, 1183.
- ⁵ Islam, S. D. M.; Fujitsuka, M.; Ito O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 3737.
- ⁶ Goebbert, D. J.; Velarde, L.; Khuseynov, D.; Sanov, A. *J Phys Chem Lett* **2010**, 1, 792.
- ⁷ da Silva, G.; Chen, Chiung-Chu; Bozzelli, J. W. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 424, 42.
- ⁸ Brandi, C. Galli, and P. Gentili, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9521.
- ⁹ Dombrowski, G. W.; Dinnocenzo, J. P.; Farid, S.; Goodman, J. L.; Gould, I. R. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 427.
- ¹⁰ Baumgartner, C. E.; Richtol, H. H.; Aikens, D. A. *Photochem. Photobiol.* **1981**, 34, 17.
- ¹¹ Holcman J., Sehested K. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 1642.
- ¹² Rosso, J. A.; Caregnato, P.; Mora, V. C.; Gonzalez, M. C.; Mártire, D. O. *Helvetica Chimica Acta* **2003**, 86, 2509.
- ¹³ Guha, S. N.; Mittal, J. P. *Faraday Transactions* **1997**, 93, 3647.
- ¹⁴ Fukuzumi, S.; Itoh, S.; Komori, T.; Suenobu, T.; Ishida, A.; Fujitsuka, M.; Ito, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8435.
- ¹⁵ Fabbrini, M.; Galli, C.; Gentili, P. *J. Mol. Cat. B: Enzymatic* **2002**, 16, 231.
- ¹⁶ Whittle, C.E. *Electron transfer within various organometallic species*, Tesis de la Universidad de Florida, EEUU, **2000**.

- ¹⁷ Ruiz, G.; Rodríguez Nieto, F.; Wolcan, E.; Féliz, M. R. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **1997**, 107, 47.
- ¹⁸ Mártire, D. O.; Gonzalez, M. C. *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, 13, 208.
- ¹⁹ Johnston, L. J.; Wayner, D. M.; Parker, V. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8279.
- ²⁰ Baciocchi, E.; Calcagni, A.; Lanzalunga, O. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4110.
- ²¹ Parker, V. D.; Tilset, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8778.
- ²² Astumian, R. D.; Schelly, Z. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 304.
- ²³ Smoluchowski, M. V. *Phys. Chem.* **1917**, 92, 129.
- ²⁴ Sun, W.; Zhao, N.; Jiao, K. *Acta Chim. Slov.* **2007**, 54, 778.
- ²⁵ Wang, S.; Gao, R.; Zhou, F.; Selke, M. *J. Mater Chem.* **2004**, 14, 487.
- ²⁶ Holden D. A., *Handbook of organic photochemistry*, ed. CRC, Boca Raton, **1987**.
- ²⁷ Wilkinson F., Helman, W. P.; Ross, A. B. *J. Physical and Chemical Ref. Data* **1995**, 24, 663.
- ²⁸ Mártire D. O., Evans C., Bertolotti S. G., Braslavsky S. E., García N. A., *Chemosphere* **1993**, 26, 1691.

Capítulo 6

Estudios de toxicidad de nanopartículas

Estudios de toxicidad de las nanopartículas sobre *Vibrio fischeri*

La determinación de la toxicidad de las nanopartículas derivatizadas con alcohol en solución acuosa puede ser un dato significativo para evaluar los potenciales efectos de estos materiales híbridos. Aunque existen varios ensayos biológicos con este propósito, se eligió la inhibición de la luminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri*¹. Este método es ampliamente usado por su conveniencia y alta sensibilidad cuando se compara con métodos como la inhibición de la respiración de fangos activos, que es más adecuado para estudiar la aplicabilidad de un proceso biológico sobre efluentes^{2,3}.

El fundamento de este método es la determinación de la inhibición de la luminiscencia producida por cultivos de *Vibrio fischeri* mediante un ensayo de lotes, mezclando en una cubeta volúmenes iguales de la muestra a analizar, o de sucesivas diluciones, con una suspensión de bacterias luminiscentes.

Los valores de la toxicidad de la muestra pueden expresarse como la concentración del tóxico que produce una inhibición, de la bioluminiscencia del 50% con respecto al ensayo en blanco, EC₅₀. El porcentaje de inhibición (% inh), se calcula como la inversa de la EC₅₀. El criterio para la evaluación del ensayo es la disminución de la luminiscencia, medida tras tiempos de contacto de 15 ó 30 min. En nuestro caso se empleó un tiempo de contacto de 15 min.

La concentración salina es muy importante en este ensayo, para evitar problemas de hipo o hiperosmoticidad de las bacterias. Puesto que en la regeneración de las bacterias se utiliza un medio salino, es conveniente analizar previamente el contenido en sal de las muestras a analizar, para que en las muestras de ensayo ya mezcladas (muestra más bacteria) no sobrepase los 35 gL⁻¹ de NaCl.

El porcentaje de inhibición (% inh) se calcula por la ecuación 6.1

$$\% inh = \left(\frac{I_0 - I_i}{I_0} \right) \times 100 \quad \text{ec. 6.1}$$

donde

I_0 es la intensidad de luminiscencia inicial de la suspensión de bacterias

I_i es la intensidad de luminiscencia de cada muestra medida después de transcurridos 15 min de contacto con la muestra analizada

Se realizaron ensayos con la bacteria marina *Vibrio fischeri* con las partículas de SiO₂ desnudas, con las distintas nanopartículas funcionalizadas con grupos orgánicos y con los alcoholes libres, de modo de evaluar un posible efecto combinado.

Las nanopartículas de SiO₂ desnudas y las NP1 no muestran toxicidad en suspensiones de concentraciones de 1 gL⁻¹. Se conoce el efecto antibacteriano de suspensiones de las mismas nanopartículas para *E. coli*⁴, con una inhibición del crecimiento del 19% para suspensiones de 1 gL⁻¹, y para *B. Subtilis* con una inhibición del 7% para suspensiones de la misma concentración. Como *Vibrio fischeri* es una bacteria marina que se encuentra en las profundidades del mar, donde los sedimentos son ricos en óxidos de silicio, éstas pueden no ser sensibles a las partículas de SiO₂. Estos resultados indican que bajo estas condiciones experimentales la toxicidad de los grupos orgánicos unidos a las NP1 es despreciable. Con los valores de % GO que se presentaron en el Capítulo 3, se puede estimar que la concentración de grupos butilo en una suspensión de NP1 de 0,45 gL⁻¹ es 0,07 gL⁻¹. La falta de toxicidad de los grupos orgánicos a esta concentración concuerda con el valor publicado de EC₅₀ ≈ 3 gL⁻¹ para el butanol libre⁵.

Para determinar el EC_{50} para los alcoholes bencílico y 4-metoxibencílico se calcularon los valores de G_t como $\%inh/(100 - \%inh)$. La Figura 6.1 muestra los valores del porcentaje de inhibición ($\% inh$) vs. la concentración de alcohol bencílico. El gráfico lineal de $\log C$ vs. $\log G_t$ conduce a $EC_{50} = (0,45 \pm 0,01) \text{ gL}^{-1}$ y $EC_{50} = (0,31 \pm 0,09) \text{ gL}^{-1}$ para los alcoholes bencílico y 4-metoxibencílico, respectivamente .

Para obtener una cantidad de alcohol bencílico unido a NP2A o NP2B del orden del valor de EC_{50} para el alcohol libre, se necesitan suspensiones de nanopartículas de concentraciones entre 4 y 5 gL^{-1} , pero no es posible obtener suspensiones de concentraciones tal altas porque son inestables. Por esto, para evaluar la toxicidad de los grupos orgánicos unidos, se realizaron experimentos con *Vibrio fischeri* con 1 gL^{-1} NP2B suspendidas en soluciones de diferentes concentraciones de alcohol bencílico. Estos resultados se muestran en la Figura 6.1.

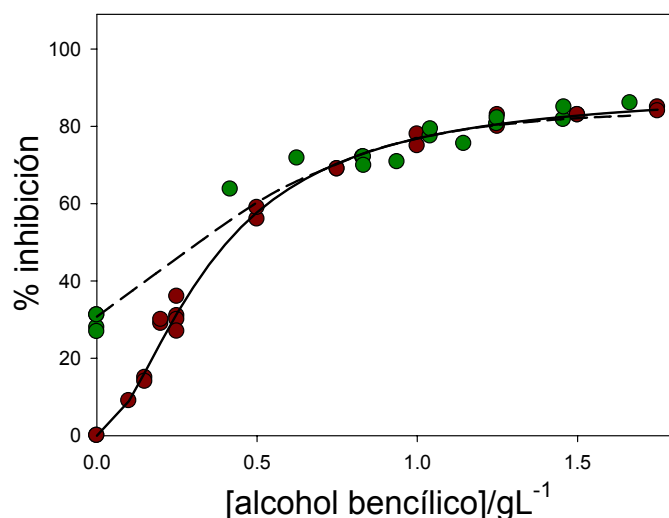


Figura 6.1: $\% inh$ vs. concentración de alcohol bencílico para experimentos realizados en solución acuosa (●), y en suspensiones de NP2B de concentración 1 gL^{-1} (●).

El gráfico lineal de $\log C$ vs. $\log G_t$ conduce a un valor de $EC_{50} = (0,33 \pm 0,06) \text{ gL}^{-1}$ para este alcohol en presencia de NP2B. El menor valor de EC_{50} , mayor toxicidad, se atribuye a la toxicidad de las nanopartículas. Para los experimentos realizados en ausencia de alcohol agregado hay una inhibición de la luminiscencia de alrededor del 30 % de lo esperado para NP2B. Estos resultados indican que la toxicidad observada se debe a la presencia de los grupos orgánicos unidos a la superficie de la sílice.

Se realizaron experimentos similares con NP3B en una concentración de 1 gL^{-1} (con una fracción similar de silanoles derivatizados que las NP2B) en soluciones de diferentes concentraciones de alcohol 4-metoxibencílico. En este caso se observa un valor de $\% \text{ inh} = 61\%$ en ausencia de alcohol agregado. Estos resultados, que muestran la mayor toxicidad de las partículas derivatizadas con el alcohol 4-metoxibencílico comparada con la toxicidad de las nanopartículas modificadas con alcohol bencílico, impide la determinación del valor de EC_{50} para el alcohol en presencia de nanopartículas. Para NP3B de una concentración de 1 gL^{-1} y 15% de grupos orgánicos en la superficie, se calcula una concentración de materia orgánica de $0,15 \text{ gL}^{-1}$ en la suspensión. Para el alcohol libre a esta concentración se observa una inhibición del 48% cuando se determina en ausencia de nanopartículas. El valor es menor que el observado para una suspensión de NP3B de 1 gL^{-1} , 61 %. Este resultado indica un mayor efecto tóxico del alcohol unido covalentemente a las partículas comparado con el alcohol libre.

La expresión de la toxicidad química es una combinación de la penetración a través de las membranas biológicas y de la interacción del tóxico con el sitio de acción. La penetración por difusión pasiva está bien modelada por la hidrofobicidad y es a menudo cuantificada por el coeficiente de partición 1-octanol/ agua ($\log K_{ow}$)⁶. Para varios compuestos orgánicos se encuentran excelentes correlaciones entre los resultados de toxicidad de *Vibrio fischeri* e hidrofobicidad, que se cuantifica con el logaritmo del coeficiente de partición de 1-octanol/ agua ($\log K_{ow}$)⁷.

En la Tabla 6.1 se muestran los valores publicados para log Kow de los alcoholes⁸ utilizados en estas experiencias, se observa que estos valores están de acuerdo con los resultados de toxicidad de los alcoholes libres, con el siguiente orden:



Alcohol	log Kow	EC ₅₀ (gL ⁻¹)
butanol	1,06	≅ 3
alcohol bencílico	1,10	0,45
alcohol 4-betoxibencílico	1,16	0,31

Tabla 6.1: log Kow junto a EC₅₀ para butanol, alcohol bencílico y alcohol 4-metoxibencílico.

Conclusión

Para suspensiones de SiO₂ y NP1 de concentraciones mayores a 1 gL⁻¹ no se determinó toxicidad. Por otro lado, suspensiones de 1 gL⁻¹ de NP2 y NP3 muestran inhibiciones de 30% y 61%, respectivamente. Estos valores son mayores que los obtenidos para soluciones acuosas con la misma cantidad de los correspondientes alcoholes, lo que muestra una mayor toxicidad de los alcoholes cuando están covalentemente unidos a las nanopartículas comparado con los alcoholes libres.

Referencias

- ¹ Parvez, S.; Venkataraman, C.; Mukherji, S. *Environ. Int.* **2006**, 32, 265.
- ² Gutierrez, M.; Etxebarria, J.; de las Fuentes, L. *Water Res.* **2002**, 36, 919.
- ³ Ricco, G.; Tomei, M. C.; Ramadori, R.; Laera, G. *Water Res.* **2004**, 38, 2103.
- ⁴ Adams, L. K.; Lyon, D. Y.; Alvarez, P. J. J. *Water Research.* **2006**, 40, 3527.
- ⁵ Vaajasaari, K.; Kulovaara, M.; Joutti, A.; Schultz, E.; Soljamo, K. *Journal of Hazardous Materials* **2004**, 106A, 71.
- ⁶ Schultz, T. W.; Sinks, G. D.; Bearden, A. P. *QSAR in aquatic toxicology: A mechanism of action approach comparing toxic potency to *Pimephales promelas*, *Tetrahymena pyriformis*, and *Vibrio fischeri**. Ed. J. Devillers: Washington DC, **1998**.
- ⁷ Cronin, M. T. D.; Schultz, T. W. *Ecotoxicology and environmental safety* **1998**, 39, 65.
- ⁸ Downloaded from the US National Toxicology Program webpage on September 9, **2009**. http://iccvam.niehs.nih.gov/methods/immunotox/LLNA-pot/appx/LLNAPoten_AppC18Jan08FD.xls

Capítulo 7

Conclusiones

Conclusiones

Se funcionalizaron en forma exitosa nanopartículas de sílice con los alcoholes butílico, bencílico, 4-metoxibencílico y 4-N,N-dimetilbencílico con porcentajes de grupos orgánicos en la superficie entre 6 y 15% p/p.

La combinación de dos técnicas (fosforescencia resuelta en el tiempo y láser flash fotólisis) permitió dilucidar el mecanismo de reacción que interpreta la adsorción de la benzofenona sobre las nanopartículas funcionalizadas y la interacción de los estados triplete del colorante con las nanopartículas.

Fue posible obtener constantes de adsorción de la safranina- T sobre nanopartículas de sílice a partir de medidas de tiempos de vida de fluorescencia de este colorante en dispersiones de nanopartículas.

La detección de espectros de transientes en un amplio intervalo de longitudes de onda desde el UV cercano hasta el IR cercano permitió obtener información sobre las reacciones rápidas de los estados triplete de la safranina- T en suspensiones coloidales de nanopartículas y en soluciones de los alcoholes que fueron empleados para la modificación de las nanopartículas.

La diferencia de los potenciales de reducción de la benzofenona y la safranina- T indica un mayor poder oxidante de la safranina- T haciendo que sean posibles las reacciones de transferencia de carga y las de abstracción de H, mientras que para la benzofenona se verán favorecidas las reacciones de abstracción de H.

Los resultados obtenidos demuestran que la abstracción de H de los grupos orgánicos sobre las nanopartículas de sílice lleva a la formación de radicales bencilo unidos a la superficie de la misma. Este método de generación puede ser de interés

para estudiar la reactividad de estos radicales en condiciones en que la ruta recombinación está desfavorecida.

La mayor toxicidad de los alcoholes cuando están covalentemente unidos a las nanopartículas comparado con los alcoholes libres tiene implicancias ambientales, ya que la adsorción química de los alcoholes en la superficie de sílice de los sedimentos y sobre los nanomateriales a base de sílice en las aguas contaminadas es un proceso que puede tener lugar en aguas naturales en el medio ambiente.¹

¹ Wiesner, M. R.; Lowry, G. V.; Jones, K. L.; Hochella, M. F.; Di Giulio, R. T.; Casman, E.; Bernhardt, E. S. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 6458.

Apéndice

Análisis de tiempos de vida

Un análisis de distribución de tiempos de vida¹ es la mejor herramienta para analizar el decaimiento de sondas en superficies heterogéneas. El análisis¹ de las curvas de luminiscencia resueltas en el tiempo obtenidas con diferentes condiciones experimentales conducen a dos tiempos de vida con distribuciones angostas. Las curvas fueron también analizadas por la suma de dos exponenciales a pesar de que a priori ésta puede ser una descripción sin significado físico. El último análisis mostró dos tiempos de vida coincidentes, dentro del error del ajuste, con los obtenidos por el análisis de distribución de tiempo de vida. Este resultado indica que el análisis exponencial múltiple es adecuado para este caso, de acuerdo con el comportamiento observado para reacciones de radicales en interfaces solvente/ nanopartícula.^{2,3} Como se ha discutido en el Capítulo 4, el análisis biexponencial tiene significado físico en este sistema. Así, todas las trazas fueron ajustadas con la ecuación 1.

$$I(t) = a_F \exp(-k_F t) + a_S \exp(-k_S t) \quad \text{ec.1}$$

Donde k_F y k_S corresponden a los componentes rápido y lento, respectivamente. Los coeficientes a_F y a_S representan la amplitud de ambos procesos a $t = 0$. La Figura 1 muestra las señales de fosforescencia experimentales obtenidas por irradiación ($\lambda^{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$) de suspensiones de diferentes concentraciones de NP1 en presencia de BP $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ en acetonitrilo: buffer fosfato 1:1 junto a las simuladas¹. En la Figura 2 se muestra la distribución de tiempos de vida obtenidos de la simulación para NP1 $0,40 \text{ gL}^{-1}$.

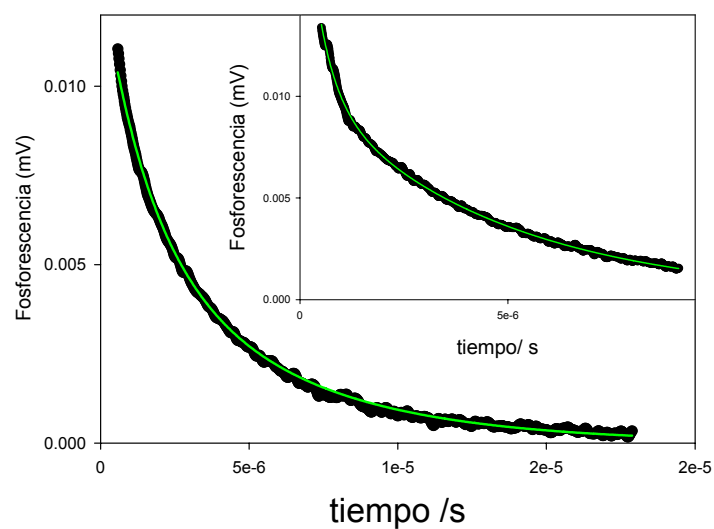


Figura 1: Señales de fosforescencia resuelta en el tiempo, experimental (negro) y simulada (verde) obtenidas para NP1 0,40 gL⁻¹. Recuadro: Idem para NP1 0,90 gL⁻¹.

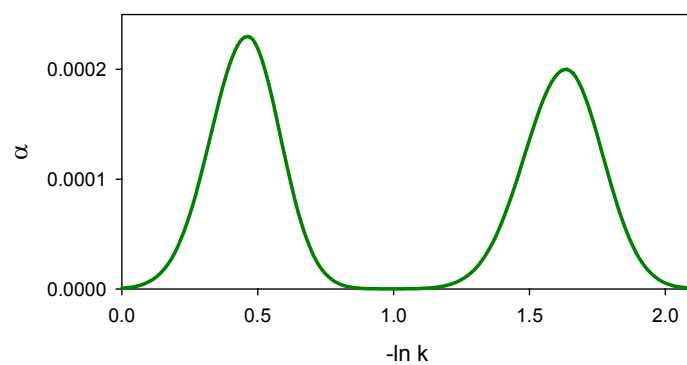
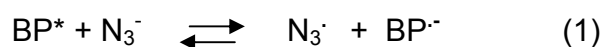


Figura 2: Distribución de tiempos de vida obtenidos de la simulación para NP1 0,40 gL⁻¹.

Fosforescencia con nanopartículas de oro

Para comprobar nuestro sistema láser para medir el quenching del estado triplete de la BP (BP*) en suspensiones, este estado excitado es generado acetonitrilo: buffer 1:1 ($\lambda^{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$) y desactivado por adición de cantidades crecientes de nanopartículas de oro comerciales de tamaño similar al de las nanopartículas de sílice. Este estado excitado, que puede reaccionar por abstracción de H, transferencia de energía o transferencia de carga con diferentes sustratos^{2,34,5}, se espera que no reacciones con las nanopartículas de oro. Sin embargo, el oro coloidal utilizado en los experimentos contiene aproximadamente 0,02% de azida de sodio (NaN_3) como conservante. Se sabe que la NaN_3 reacciona eficientemente con BP* por transferencia de electrones para dar el radical azida (N_3^\cdot) y el radical anión de la BP, $\text{BP}^{\cdot-}$, reacción (1)⁶. Por esto, el efecto de quenching observado debe ser por la azida de sodio presente. Para evaluar esto, se generó BP* en acetonitrilo: buffer 1:1 en presencia de diferentes concentraciones de de azida de sodio en el rango de concentraciones presente en los experimentos con las suspensiones coloidales de oro. La coincidencia de los gráficos de Stern-Volmer de la constante aparente de decaimiento de BP*, k_{ap} , vs. la concentración molar de azida obtenida con oro coloidal como quencher con la obtenida con la azida como sustrato en ausencia de nanopartículas de oro muestra que el ion azida es el responsable del efecto de quenching (ver Figura 3).



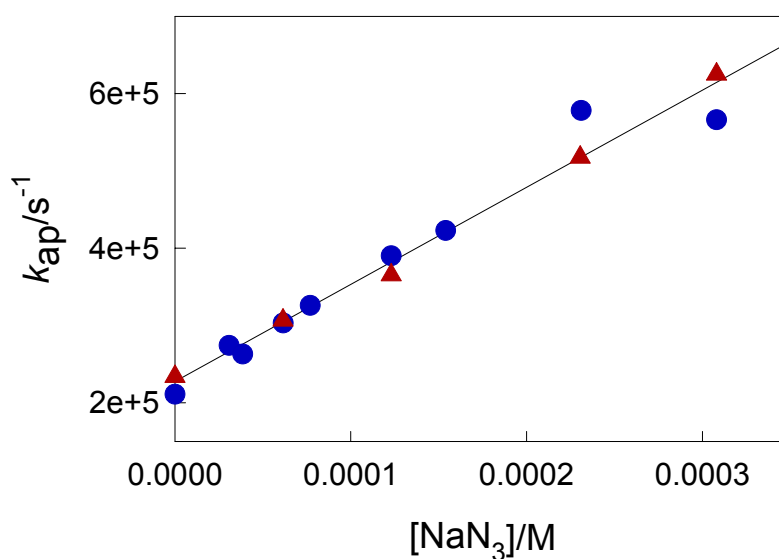


Figura 3: Constante de decaimiento del triplete de la BP, k_{ap} , vs. la concentración molar de NaN_3 obtenidas para soluciones de BP $1,0 \times 10^{-4}$ M en acetonitrilo: buffer 1:1 en presencia (●) y en ausencia (▲) de nanopartículas de oro.

De las pendientes de los gráficos de la Figura 3 se obtiene el valor de $(1,3 \pm 0,1) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la constante de quenching bimolecular para la reacción de BP^* con el ion azida⁷, tanto en presencia como en ausencia de oro coloidal. Este resultado avala nuestro procedimiento experimental para obtener las constantes de quenching en presencia de nanopartículas.

Efecto del solvente sobre la emisión de BP

Para analizar el efecto del solvente en la amplitud de fosforescencia se realizaron medidas de fosforescencia resuelta en el tiempo ($\lambda^{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$) tomando medidas a diferentes longitudes de onda a soluciones de BP $1 \times 10^9 \text{ M}$ saturada en Ar en mezclas CH_3CN : buffer fosfato de diferentes composiciones.

Las trazas de emisión obtenidas a todas las longitudes de onda con cada solución fueron analizadas con el programa de bilineal. El análisis muestra que la emisión a todas las longitudes de onda corresponde a una especie con un decaimiento exponencial. En la Figura 4 se muestra el espectro de emisión obtenido a $t = 0$.

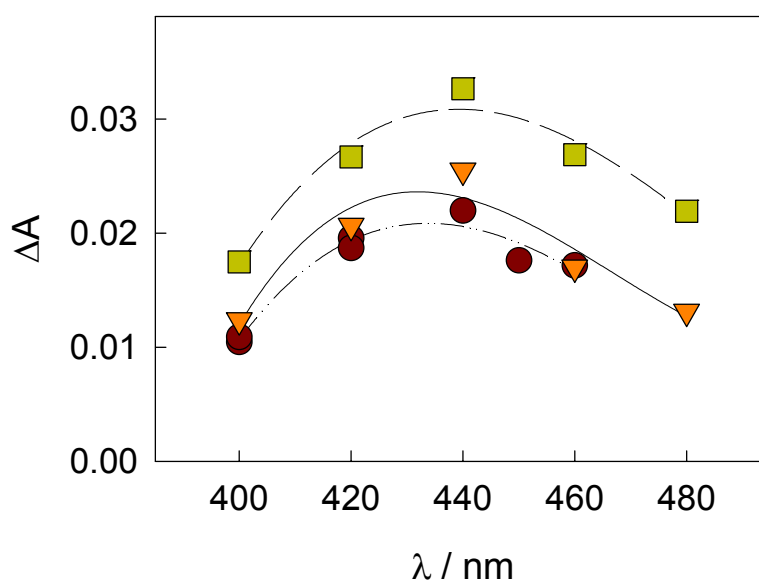


Figura 4: Espectro de emisión obtenido con el programa bilineal para la fosforescencia de la BP $1 \times 10^9 \text{ M}$ en soluciones saturadas en Ar en diferentes solventes: 100% (●); 75% (▼); 50% (■) en volumen de acetoniitrilo.

Espectros de excitación y emisión de benzofenona en presencia de NP1 a 77 K

En la Figura 5 se muestran los espectros de excitación y emisión de benzofenona en presencia de NP1.

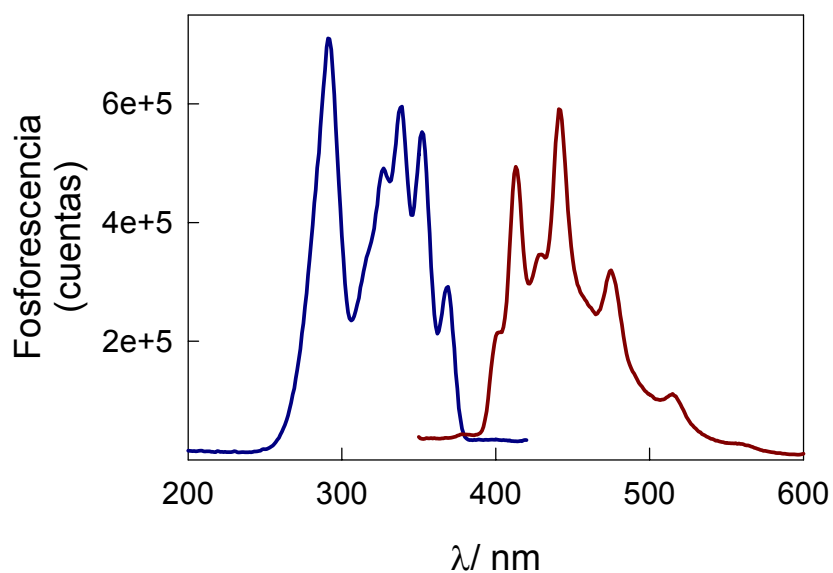


Figura 5: Espectro de excitación a $\lambda^{\text{em}} = 440 \text{ nm}$ (—) y espectro de emisión a $\lambda^{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$ (—) obtenidos para una suspensión de NP1 $0,90 \text{ gL}^{-1}$ en presencia de BP $3,2 \text{ mM}$ ($A^{337} \approx 0,05$) en acetonitrilo: buffer fosfato 1:1.

Referencias

- ¹ Branco, T. J. F.; Botelho do Rego, A. M.; Ferreira Machado, I.; Vieira Ferreira, L. F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 15958.
- ² Shield, S. R.; Harris, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8527.
- ³ (a) Caregnato, P.; Mora, V. C.; Carrillo Le Roux, G.; Mártire, D. O.; Gonzalez, M. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6131.; (b) Caregnato, P.; Bertolotti, S. G.; Gonzalez, M. C.; Mártire, D. O. *Photochem. Photobiol.* **2005**, 81, 1526.
- ⁴ Peng, L. *Iranian Polymer Journal* **2005**, 14, 968.
- ⁵ Kammler, H. K.; Beaucage, G.; Mueller, R.; Pratsinis, S. E. *Langmuir* **2004**, 20, 1915.
- ⁶ Major, J. S.; Blanchard, G. J. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2567.
- ⁷ Workentin, M. S.; Wagner, B. D.; Negri, F.; Zgierski, M. Z.; Lusztyk, J.; Siebrand, W.; Wayner, D. D. M. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 94.